

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-36656

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和64年(1989)2月7日

C 09 B 62/04
62/12
62/20
62/28
62/503

7921-4H

7921-4H

7921-4H

7921-4H

7921-4H

7921-4H審査請求 未請求 請求項の数 12 (全34頁)

⑭ 発明の名称 反応性染料

⑮ 特 願 昭63-172014

⑯ 出 願 昭63(1988)7月12日

優先権主張 ⑰ 1987年7月16日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P3723459.5

⑳ 発 明 者 ホルフガング・ハルム
スドイツ連邦共和国デー5068オーデントール・オゼナウアー
シュトラッセ 46㉑ 発 明 者 カルル・ヨゼフ・ヘル
トドイツ連邦共和国デー5068オーデントール・ホルツ・アム
ガルテンフェルト 66㉒ 出 願 人 バイエル・アクチエン
ゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン(番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

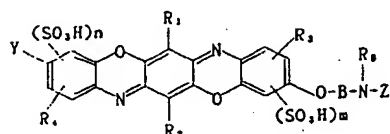
明 細 書

1 [発明の名称]

反応性染料

2 [特許請求の範囲]

1. 式



[式中、

R₁、R₂はHまたは置換基であり、Yは、Hまたは、 $-O-B-N-Z$ 以外の

$$\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ R_4 \end{array}$$

置換基であり、

Bは架橋員であり、

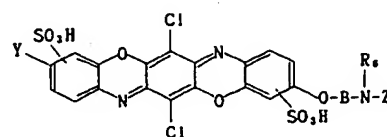
ZはHまたは繊維-反応性の基であり、

mは0または1であり、そして

nは0または1である]

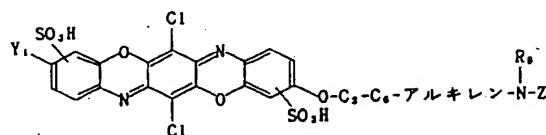
の染料類。

2. 式



の特許請求の範囲第1項記載の染料類。

3. 式

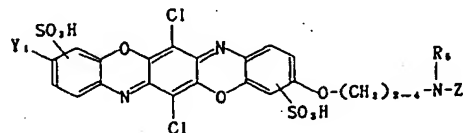


[式中、

Yは任意に置換されていてもよいC₁-C₃
-アルコキシ、C₁-C₃-アルキル、フェノ
キシ、ClまたはBrである]

の特許請求の範囲第1項記載の染料類。

4. 式



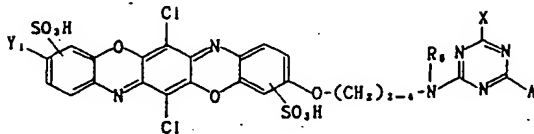
[式中、

ZおよびR₁は特許請求の範囲第1項に記載の意味を有し、そして

Y₁は特許請求の範囲第3項に記載の意味を有する]

の特許請求の範囲第1項記載の染料類。

5.式



[式中、

XはFまたはClであり、そして

Aはアミノベンゼンまたはアミノナフタレンの基であり、ここでY₁は特許請求の範囲第3項に記載の意味を有しそしてR₂は特許請求の範囲第1項に記載の意味を有する]

の特許請求の範囲第1項記載の染料類。

6.式

[式中、

Aは-N-R₁であり、

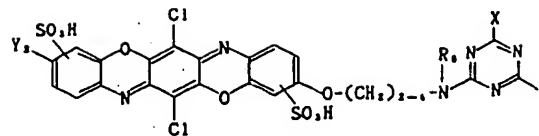
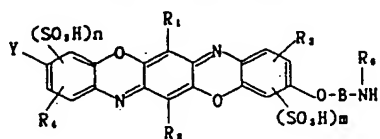
$$\begin{array}{c} | \\ R_1 \end{array}$$

ここでR₁はHまたは任意に置換されていてもよいC₁-C₄-アルキルであり、そしてR₂は任意に置換されていてもよいフェニルまたはナフチル、特に任意にSO₃H、C₁-C₄-アルキル、C₁-C₄-アルコキシもしくはClにより置換されていてもよいフェニル、であり、

ここでXおよびAは特許請求の範囲第5項に記載の意味を有し、そしてY₁は特許請求の範囲第1項に記載の意味を有する]

の染料類。

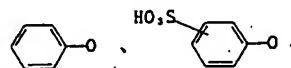
8. Zが繊維-反応性の基である特許請求の範囲第1項記載の染料類の製造方法において、式



[式中、

Y₁はCH₃O、C₂H₅O、

HO, SO-CH₂-CH₂-O、



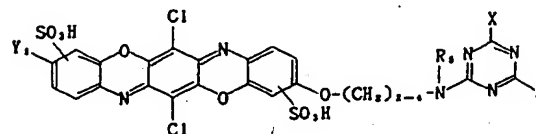
CH₃またはClであり、

R₂は特許請求の範囲第1項に記載の意味を有し、そして

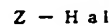
XおよびAは特許請求の範囲第5項に記載の意味を有する]

の特許請求の範囲第5項記載の染料類。

7.式



の染料類をそれ自体は公知である方法で反応性成分

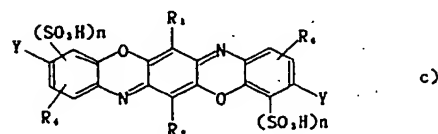
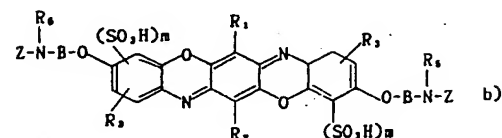
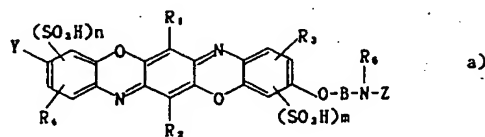


[式中、

HalはF、ClまたはBrである]

と反応させることを特徴とする方法。

9.式



[式中、

R_1, R_2 は H または置換基であり、

Y は、H または、 $-O-B-N-Z$ 以外の

$$\begin{array}{c} | \\ R_3 \end{array}$$

置換基であり、

B は架橋員であり、

Z は H または繊維-反応性の基であり、

m は 0 または 1 であり、そして

n は 0 または 1 である]

の染料類からなるかまたはそれら含有している染料混合物。

10. (19-50):(80-25):(1-25)、好適には(30-50):(4-25):(66-25)、のモル%比の染料 a)、b) および c) からなるかまたはそれら含有している染料混合物。

11. OH-またはNH-含有材料を染色または捺染するための、特許請求の範囲第1-7項に記載の染料類または特許請求の範囲第9および10項に記載の染料混合物類の使用。

適当な置換基 R_1 および R_2 は例えば、水素、Cl、Br、任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキルもしくは C_1-C_4 -アルコキシ、カルボキシ、アルコシカルボニル、アリールオキシ、例えば任意に置換されていてもよいフェノキシ、任意に置換されていてもよいカルボキサミドおよびアシルアミノ、例えば任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキルカルボニルアミノまたは任意に置換されていてもよいフェニルカルボニルアミノ、である。

使用できる任意に置換されていてもよいカルボキサミドは特に、 $CONH_2$ 、またはモノ-もしくはジ- C_1-C_4 -アルキルカルボキサミドである。

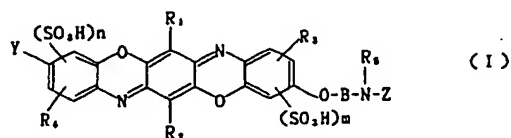
適当な基 R_3 および R_4 の例は、水素の他に、任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキルもしくは C_1-C_4 -アルコキシ、カルボキシ、Cl および Br である。

適当な基 R_5 は、水素の他に、任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキル、任意に置換さ

12. 特許請求の範囲第1-7項に記載の染料類または特許請求の範囲第9および10項に記載の染料混合物類により染色または捺染されたOH-またはNH-含有材料。

3 [発明の詳細な説明]

本発明は、式



[式中、

R_1, R_2 は H または置換基であり、

Y は、H または、 $-O-B-N-Z$ 以外の

$$\begin{array}{c} | \\ R_3 \end{array}$$

置換基であり、

B は架橋員であり、

Z は H または繊維-反応性の基であり、

m は 0 または 1 であり、そして

n は 0 または 1 である]

の染料類に関するものである。

れていてもよいアルキルおよび任意に置換されていてもよいアリール、特に任意に置換されていてもよいフェニル、である。

上記のアルキルおよびフェニル基に対する可能な置換基は、 SO_3H 、 OSO_3H 、 OH 、 $COOH$ 、 $CONH_2$ 、 CN 、 S_2O_3H 、 OPO_3H_2 、 PO_3H_2 およびハロゲンである。

適当な基 Y の例は、水素、ハロゲン、特に Cl および Br、スルホ、アミノ、 C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコイルアミノ、 C_1-C_4 -アルキルアミノ、アリールアミノ、特にフェニルアミノ、アリール、特にフェニル、アロイルアミノ、特にフェニルカルボニルアミノ、アルキル、特にフェニル- C_1-C_4 -アルキルおよびアリールオキシ、特にフェノキシであり、ここで上記の基はさらに特に下記のものにより置換されていてもよく： SO_3H 、 OSO_3H 、 OH 、 $COOH$ 、 CN 、 $CONH_2$ 、 $CO-NH$ -アルキル、 $CO-N$ (アルキル)、 S_2O_3H 、 OPO_3H_2 、 PO_3H_2 、

$O-CO-C_1-C_2$ -アルキル、ハロゲン、
 SO_2NH_2 、 $SO_2-NH-(C_1-C_2)$ -アル
 キル、 $SO_2-N(C_1-C_2)$ -アルキル、および
 $SO_2-C_1-C_2$ -アルキル、ここで上記のアル
 キル基はまたさらに置換されていてもよい。

好適なYは、上記のアルコキシ、アリアルオキ
 シ、アルキルおよびハロゲン基である。

適当な架橋員の例は、脂肪族架橋員、特に任意
 に例えばO、NH、Sもしくは $N-C_1-C_2$ -ア
 ルキルの如きヘテロ原子により中断されていても
 よくまたは任意に例えばOHもしくは OSO_3H
 により置換されていてもよい炭素数が2-6のもの、
 並びに脂環式または芳香族、特に任意に置換
 されていてもよいフェニル- C_1-C_2 -アルキレン
 またはアリーレン、特に任意に置換されていても
 よいフェニレンであり、可能な置換基は特にス
 ルホ、 C_1-C_2 -アルキルまたはClである。

適当な脂肪族架橋員は例えば、 C_1-C_2 -アル
 キレン、例えばエチレン、1,3-および1,2-
 プロピレン、1-および2-フェニルプロピレン、

1,2-フェニレン並びにスルホ基により置換さ
 れた対応するメチル-およびクロロフェニレン基
 である。

適当な繊維-反応性の基、すなわち染色条件下
 で繊維のOHまたはNH基と反応して共有結合を
 形成する基、は特に5-もしくは6-員の芳香族
 -複素環式環、例えばモノアジン、ジアジンもし
 くはトリアジン環、特にピリジン、ピリミジン、
 ビリダジン、ピラジン、チアジン、オキサジン、
 または非対称性もしくは対称性トリアジン環、に
 或いは1個以上の縮合芳香族-炭素環式環を含有
 している上記の環系、例えばキノリン、フラジ
 ン、シノリン、キナゾリン、キノキサリン、アク
 リジン、フェナジンおよびフェナントリジン環系、
 に結合している少なくとも1個の反応性置換基を
 含有しているものである。

複素環式基上の反応性置換基の例として挙げら
 れるものは、ハロゲン(Cl、BrまたはF)、ヒ
 ドラジニウムも含むアンモニア、スルホニウム、
 スルホニル、アジド(N_3)、チオシアナト、チ

2-ヒドロキシプロピレン、1,4-、1,3-お
 よび2,3-ブチレン、1,5-ペンチレン、
 1,6-および2,5-ヘキシレン、
 $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-$ (こ
 こで $n=1-3$ である)、
 $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$ 、
 $-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-$ 、および
 $-CH_2-CH_2-N-CH_2-CH_2-$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$

である。

適切なアリーレン基は例えば、1,2-、1,3-
 -および1,4-フェニレン、4-スルホ-1,3-
 -フェニレン、6-スルホ-1,3-フェニレン、
 2-もしくは3-スルホ-1,4-フェニレン、
 4,6-ジスルホ-1,3-フェニレン、3-メチ
 ル-1,4-フェニレン、2-メチル-1,4-フェ
 ニレン、4-メチル-1,3-フェニレン、6-
 メチル-1,3-フェニレン、5-メチル-1,2-
 -フェニレン、3-クロロ-1,4-フェニレン、
 4-クロロ-1,3-フェニレン、4-クロロ-

オ、チオールエーテル、オキシエーテル、スル
 フィン酸およびスルホン酸である。

個々の例としては、2,4-ジフルオロトリア
 ジン-6-イル、2,4-ジクロロトリアジン-
 6-イルおよびモノハロゲン-対称性-トリアジ
 ニル基、特にアルキル、アリアル、アミノ、モノ
 アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アラルキル
 アミノ、アリアルアミノ、アルコキシ、アリアル
 オキシ、アルキルチオもしくはアリアルチオによ
 り置換されたモノクロロ-およびモノフルオロト
 リアジニル基、が挙げられ、ここでアルキルは好
 適には任意に置換されていてもよい C_1-C_2 -ア
 ルキルを示し、アラルキルは好適には任意に置換
 されていてもよいフェニル- C_1-C_2 -アルキル
 を示し、そしてアリアルは好適には任意に置換さ
 れていてもよいフェニルまたはナフチルを示し、
 そしてアルキル用の好適な置換基はヒドロキシル、
 シアノ、 C_1-C_2 -アルコキシ、カルボキシル、
 スルホおよびスルファトであり、そしてフェニル
 およびナフチル用の好適な置換基はスルホ、C、

—C,—アルキル、C,—C,—アルコキシ、カルボキシル、ハロゲンまたはアシルアミノである。

下記の基が個々に挙げられる：2-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-メチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-エチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-イソプロピルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-ジメチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-ジエチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-β-メトキシ-エチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-β-ヒドロキシエチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-ジ-(β-ヒドロキシ-エチルアミノ)-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-β-スルホエチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-β-スルホエチル-メチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-カルボキシメチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-ジ-(カルボキシメチルアミ

4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2'-メチル-4'-スルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2'-メチル-5'-スルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2'-クロロ-4'-スルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2'-クロロ-5'-スルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2'-メトキシ-4'-スルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(o-, m-およびp-カルボキシフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2', 4'-ジスルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(3', 5'-ジスルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2'-カルボキシ-4'-スルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2'-カルボキシ-5'-スルホフェニル)-アミノ-4-

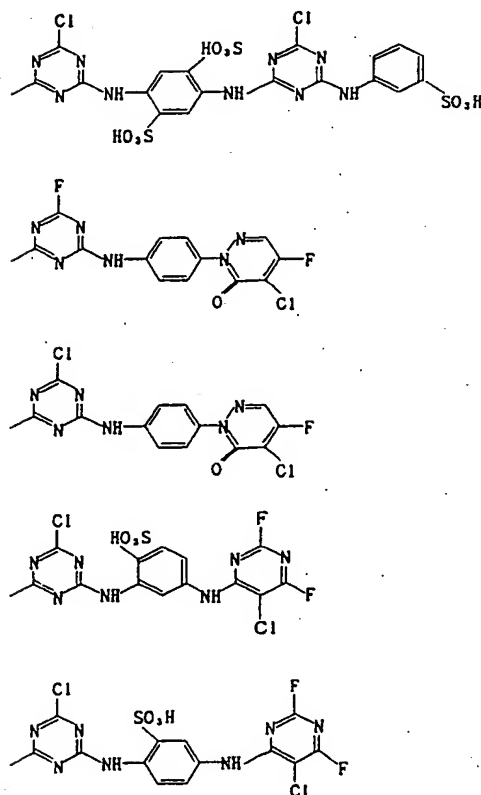
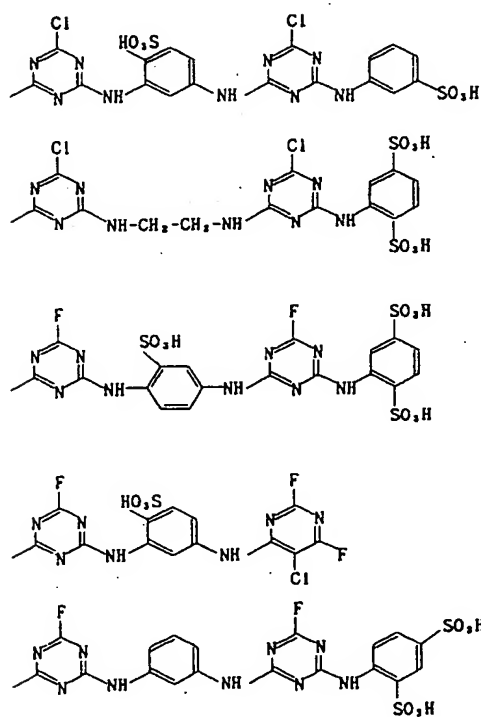
ノ)-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-スルホメチル-メチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-β-シアノエチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-ベンジルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-β-フェニルエチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-ベンジル-メチルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(x-スルホベンジル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-シクロヘキシルアミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(o-, m-およびp-メチルフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(o-, m-およびp-スルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(2', 5'-ジスルホフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(o-, m-およびp-クロロフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(o-, m-およびp-メトキシフェニル)-

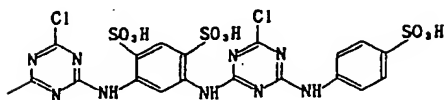
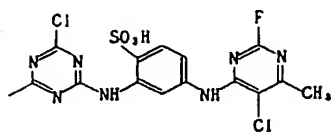
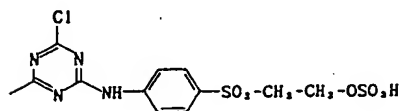
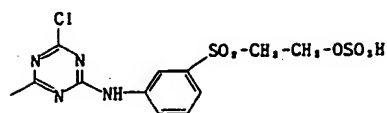
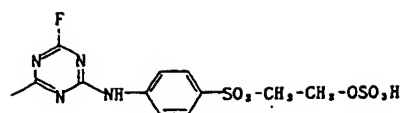
4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(6'-スルホナフチ-2'-イル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(4', 8'-ジスルホナフチ-2'-イル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(6', 8'-ジスルホナフチ-2'-イル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(N-メチルフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(N-エチルフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(N-β-ヒドロキシエチルフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(N-イソプロピルフェニル)-アミノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-モルホリノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-ピベリジノ-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(4', 6', 8'-トリスルホナフチ-2'-イル)-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-(3', 6', 8'-トリスルホナフチ-2'-イル)-4-フルオロ-トリアジン-6-イル、2-

- (3',6'-ジスルホナフチ-1'-イル) - 4
 -フルオロートリアジン-6-イル、N-メチル
 -N-(2,4-ジクロロトリアジン-6-イル)
 -カルバミル、N-メチル-N-(2-メチルア
 ミノ-4-クロロトリアジン-6-イル)-カル
 バミル、N-メチル-N-(2-ジメチルアミノ
 -4-クロロトリアジン-6-イル)-カルバミ
 ル、N-メチル-およびN-エチル-N-(2,
 4-ジクロロトリアジン-6-イル)-アミノア
 セチル、2-メトキシ-4-フルオロートリアジ
 ン-6-イル、2-エトキシ-4-フルオロート
 リアジン-6-イル、2-フェノキシ-4-フル
 オロートリアジン-6-イル、2-(o-, m-
 もしくはp-スルホフェノキシ)-4-フルオロ
 ートリアジン-6-イル、2-(o-, m-もし
 くはp-メチル-または-メトキシ-フェノキシ)
 -4-フルオロートリアジン-6-イル、2-β
 -ヒドロキシエチルメルカプト-4-フルオロ
 ートリアジン-6-イル、2-フェニルメルカプト
 -4-フルオロートリアジン-6-イル、2-

(4'-メチルフェニル)-メルカプト-4-フ
 ルオロートリアジン-6-イル、2-(2',4'
 -ジニトロフェニル)-メルカプト-4-フル
 オロートリアジン-6-イル、2-メチル-4-フ
 ルオロートリアジン-6-イル、2-フェニル-
 4-フルオロートリアジン-6-イル、並びに対
 応する4-クロロ-および4-プロモ-トリアジ
 ニル基、並びにハロゲンを第三級塩基類、例えば
 トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチル
 -β-ヒドロキシエチルアミン、トリエタノール
 アミン、N,N-ジメチルヒドラジン、ピリジン
 もしくはピコリン、ニコチン酸もしくはイソニコ
 チン酸、スルフィネート類、特にベンゼンスルフィ
 ン酸、または亜硫酸水素塩、で交換することによ
 り得られる対応する基。

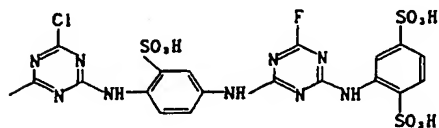
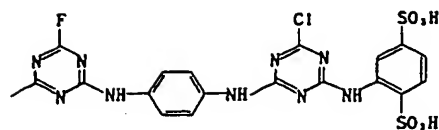
ハロゲンートリアジニル基は第二のハロゲンートリ
 アジニル基またはハロゲンジアジニル基と結合す
 ることもできる。そのような基の例を以下に示す：





—4—フルオロ—トリアジン—6—イル、2—(2′—、3′—もしくは4′—(β—クロロエチルスルホニル)—フェニルアミノ)—4—フルオロ—トリアジン—6—イル、2—(2′—、3′—もしくは4′—(β—ビニルスルホニル)—フェニルアミノ)—4—フルオロ—トリアジン—6—イル、2—(2—(β—スルファトエチルスルホニル)—エチルアミノ)—4—フルオロ—トリアジン—6—イル、並びに対応する2—置換された4—クロロ—トリアジン—6—イル基、と結合することもできる。

モノ—、ジ—もしくはトリハロゲンピリミジニル基、例えば2,4—ジクロロピリミジン—6—イル、2,3,5—トリクロロピリミジン—6—イル、2,4—ジクロロ—5—ニトロ—または—5—メチル—または—5—カルボキシメチル—または—5—カルボキシ—または—5—シアノ—または—5—ビニル—または—5—スルホ—または—5—モノ—、—ジ—もしくは—トリクロロメチル—または—5—カルバルコキシ—ピリミジン—6—



ハロゲン—トリアジン基がさらにビニルスルホン基を形成できるアミン基、例えば2—(2′—、3′—もしくは4′—(β—スルファトエチルスルホニル)—フェニルアミノ)—4—フルオロ—トリアジン—6—イル、2—(2′—、3′—もしくは4′—(β—チオスルファトエチルスルホニル)—フェニルアミノ)—4—フルオロ—トリアジン—6—イル、2—(2′—、3′—もしくは4′—(β—ホスファトエチルスルホニル)—フェニルアミノ)—4—フルオロ—トリアジン—6—イル、2—(2′—、3′—もしくは4′—(β—アセトキシ—エチルスルホニル)—フェニルアミノ)—

—イル、2,6—ジクロロピリミジン—5—カルボニル、2,4—ジクロロピリミジン—5—カルボニル、2—クロロ—4—メチル—ピリミジン—5—カルボニル、2—メチル—4—クロロピリミジン—5—カルボニル、2—メチルチオ—4—フルオロピリミジン—5—カルボニル、6—メチル—2,4—ジクロロピリミジン—5—カルボニル、2,4,6—トリクロロピリミジン—5—カルボニル、2,4—ジクロロピリミジン—5—スルホニル、2—クロロ—キノキサリン—3—カルボニル、2—もしくは3—モノクロロ—キノキサリン—6—カルボニル、2—もしくは3—モノクロロ—キノキサリン—6—スルホニル、2,3—ジクロロ—キノキサリン—6—カルボニル、2,3—ジクロロ—キノキサリン—6—スルホニル、1,4—ジクロロフラジン—6—スルホニルまたは—6—カルボニル、2,4—ジクロロキナゾリン—7—もしくは—6—スルホニルまたは—6—カルボニル、2—もしくは3—もしくは4—(4′,5′—ジクロロピリダゾ—6′—オン—1′—イル)—フェニ

ルスルホニルまたはカルボニル、 α -2,3-ジクロロキノキサリン-6-スルホニル、 β -(4',5'-ジクロロビリダゾ-6'-オン-1'-イル)-エチルカルボニル、N-メチル-N-(アミノアセチル,N-メチル-N-(2,3-ジクロロキノキサリン-6-カルボニル)-アミノアセチル、並びに上記の塩素-置換された複素環式基の対応する臭素および弗素誘導体類、例えば2-フルオロ-4-ビリミジニル、2,6-ジフルオロ-4-ビリミジニル、2,6-ジフルオロ-5-クロロ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5,6-ジクロロ-4-ビリミジニル、2,6-ジフルオロ-5-メチル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-メチル-6-クロロ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-ニトロ-6-クロロ-4-ビリミジニル、5-ブロモ-2-フルオロ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-シアノ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-メチル-4-ビリミジニル、2,5,6-トリフルオロ-4-ビリミジニル、5-クロロ-6-クロロメチル-2-

6-トリフルオロメチル-5-クロロ-2-フルオロ-4-ビリミジニル、6-トリフルオロメチル-2-フルオロ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-ニトロ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-トリフルオロメチル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-フェニル-または-5-メチルスルホニル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-カルボキサミド-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-カルボメトキシ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-ブロモ-6-トリフルオロメチル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-6-カルボキサミド-4-ビリミジニル、2-フルオロ-6-カルボメトキシ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-6-フェニル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-6-シアノ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-4-ジクロロメチル-5-クロロビリミジン-6-イル、2-フルオロ-5-クロロ-ビリミジン-6-イル、2-メチル-4-フルオロ-5-メチルスルホニルビリミジン-6-イル、2,6-ジフルオロ-5-メチ-

フルオロ-4-ビリミジニル、5-クロロ-6-ジクロロメチル-2-フルオロ-4-ビリミジニル、5-クロロ-6-トリクロロメチル-2-フルオロ-4-ビリミジニル、5-クロロ-2-クロロメチル-6-フルオロ-4-ビリミジニル、5-クロロ-2-ジクロロメチル-6-フルオロ-4-ビリミジニル、5-クロロ-2-トリクロロメチル-6-フルオロ-4-ビリミジニル、5-クロロ-2-フルオロジクロロメチル-6-フルオロ-4-ビリミジニル、2,6-ジフルオロ-5-ブロモ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-ブロモ-6-メチル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-ブロモ-6-クロロメチル-4-ビリミジニル、2,6-ジフルオロ-5-クロロメチル-4-ビリミジニル、2,6-ジフルオロ-5-ニトロ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-6-メチル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-クロロ-6-メチル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-クロロ-4-ビリミジニル、2-フルオロ-6-クロロ-4-ビリミジニ-

ルスルホニル-4-ビリミジニル、2,6-ジクロロ-5-メチルスルホニル-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-スルホンアミド-4-ビリミジニル、2-フルオロ-5-クロロ-6-カルボメトキシ-4-ビリミジニル、および2,6-ジフルオロ-5-トリフルオロメチル-4-ビリミジニル；スルホニル基を含有しているトリアジン基、例えば2,4-ビス-(フェニルスルホニル)-トリアジン-6-イル、2-(3'-カルボキシフェニル)-スルホニル-4-クロロトリアジン-6-イル、2-(3'-スルホフェニル)-スルホニル-4-クロロトリアジン-6-イル、および2,4-ビス-(3'-カルボキシフェニルスルホニル)-トリアジン-6-イル、スルホニル基を含有しているビリミジン環、例えば2-カルボキシメチルスルホニル-ビリミジン-4-イル、2-メチルスルホニル-6-メチル-ビリミジン-4-イル、2-メチルスルホニル-6-エチルビリミジン-4-イル、2-フェニルスルホニル-5-クロロ-6-メチルビリミジン-

4-イル、2,6-ビス-メチルスルホニルビリ
ミジン-4-イル、2,6-ビス-メチルスルホ
ニル-5-クロロビリミジン-4-イル、2,4
-ビス-メチルスルホニル-ビリミジン-5-ス
ルホニル、2-メチルスルホニル-ビリミジン
-4-イル、2-フェニルスルホニル-ビリミジン
-4-イル、2-トリクロロメチルスルホニル-
6-メチル-ビリミジン-4-イル、2-メチル
スルホニル-5-クロロ-6-メチル-ビリミジ
ン-4-イル、2-メチル-スルホニル-5-ブ
ロモ-6-メチル-ビリミジン-4-イル、2-
メチルスルホニル-5-クロロ-6-エチル-ビ
リミジン-4-イル、2-メチルスルホニル-5
-クロロ-6-クロロメチル-ビリミジン-4-
イル、2-メチルスルホニル-4-クロロ-6-
メチルビリミジン-5-スルホニル、2-メチル
スルホニル-5-ニトロ-6-メチルビリミジン
-4-イル、2,5,6-トリス-メチルスルホニ
ル-ビリミジン-4-イル、2-メチルスルホニ
ル-5,6-ジメチル-ビリミジン-4-イル、

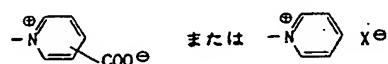
ル、2,6-ビス-(メチルスルホニル)-ビリ
ミジン-4-もしくは-5-カルボニル、2-エ
チルスルホニル-6-クロロビリミジン-5-カ
ルボニル、2,4-ビス-(メチルスルホニル)
-ビリミジン-5-スルホニル、および2-メチ
ルスルホニル-4-クロロ-6-メチルビリミジ
ン-5-スルホニルまたはカルボニル、2-クロ
ロベンゾチアゾール-5-もしくは-6-カルボ
ニルまたは-5-もしくは-6-スルホニル、2
-アリールスルホニル-または-アルキルスルホ
ニル-ベンゾチアゾール-5-もしくは-6-カ
ルボニルまたは-5-もしくは-6-スルホニル、
例えば2-メチルスルホニル-または2-エチル
スルホニルベンゾチアゾール-5-もしくは-6
-スルホニルまたは-カルボニル、2-フェニル
スルホニルベンゾチアゾール-5-もしくは-6
-スルホニルまたは-カルボニル、並びに縮合ベ
ンゼン環中にスルホ基を含有している対応する2
-スルホニルベンゾチアゾール-5-もしくは-
6-カルボニルまたは-スルホニル誘導体類、2

2-エチルスルホニル-5-クロロ-6-メチル
-ビリミジン-4-イル、2-メチルスルホニル
-6-クロロ-ビリミジン-4-イル、2,6-
ビス-メチルスルホニル-5-クロロ-ビリミジ
ン-4-イル、2-メチルスルホニル-6-カル
ボキシビリミジン-4-イル、2-メチルスルホ
ニル-5-スルホ-ビリミジン-4-イル、2-
メチルスルホニル-6-カルボメトキシ-ビリミ
ジン-4-イル、2-メチルスルホニル-5-カ
ルボキシ-ビリミジン-4-イル、2-メチルス
ルホニル-5-シアノ-6-メトキシ-ビリミジ
ン-4-イル、2-メチルスルホニル-5-クロ
ロ-ビリミジン-4-イル、2-スルホエチルス
ルホニル-6-メチル-ビリミジン-4-イル、
2-メチルスルホニル-5-ブロモ-ビリミジン
-4-イル、2-フェニル-スルホニル-5-ク
ロロ-ビリミジン-4-イル、2-カルボキシ
メチルスルホニル-5-クロロ-6-メチル-ビ
リミジン-4-イル、2-メチルスルホニル-6
-クロロビリミジン-4-および-5-カルボニ

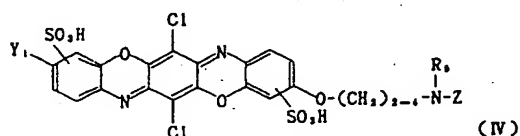
-クロロベンゾキサゾール-5-もしくは-6-
カルボニルまたは-スルホニル、2-クロロベン
ズイミダゾール-5-もしくは-6-カルボニル
または-スルホニル、2-クロロ-1-メチルベ
ンズイミダゾール-5-もしくは-6-カルボニ
ルまたは-スルホニル、2-クロロ-4-メチル
-1,3-チアゾール-5-カルボニルまたは-
4-もしくは-5-スルホニル、並びに4-クロ
ロ-または4-ニトロキノリン-5-カルボニル
のN-酸化物。

さらに、脂肪族系の反応性基、例えばアクリロ
イルおよびモノ-、ジ-もしくはトリクロロアク
リロイル、例えば- $\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ 、
- $\text{CO}-\text{CCl}_2-\text{CH}_3$ 、
- $\text{CO}-\text{CCl}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$ 、および
- $\text{CO}-\text{CCl}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ 、
- $\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2-\text{COOH}$ 、 β -クロロブ
ロビオニル、3-フェニルスルホニルプロビオニ
ル、3-メチルスルホニルプロビオニル、2-フ
ルオロ-2-クロロ-3,3-ジフルオロシクロ

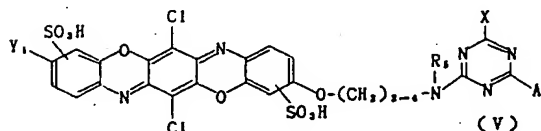
ブタン-1-カルボニル、2,2,3,3-テトラフルオロシクロブタン-1-カルボニルまたは-1-スルホニル、 β -(2,2,3,3-テトラフルオロシクロブチ-2-イル)-アリアルオキシ、 α -もしくは β -プロモアクリロイルおよび α -もしくは β -アルキル-または-アリアルスルホアクリロイル基、例えば α -もしくは β -メチルスルホニルアクリロイル、クロロアセチル、ビニルスルホニル、または $-SO_2CH_2CH_2Z$ (ここでZはアルカリ性条件下で分解可能な基、特に $-OSO_3H$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-SSO_3H$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $OCOC_2H_5$ 、ジ- C_1-C_4 -アルキルアミノまたは第四級アンモニウム、特に $-N^+(C_1-C_4-アルキル)_3X^-$ 、



であり、ここでXはアニオン、例えば $-OSO_3H$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、 $-SCN$ 、 $-OCN$ 、 $-OSO_2CH_3$ 、 $-OSO_2C_2H_5$ 、または $OOCC_2H_5$ である)、



のもの、および式

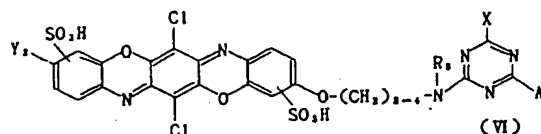


[式中、

XはFまたはClであり、そして

Aはアミノベンゼンまたはアミノナフタレンの基である]

のもの、および式

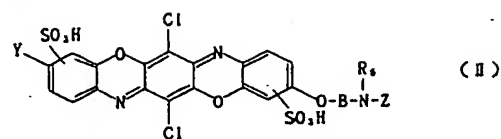


[式中、

Y₁は CH_3O 、 C_2H_5O 、

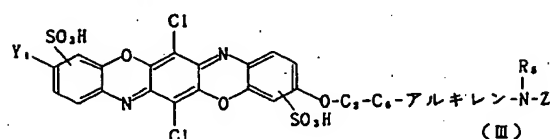
も挙げられる。

肝適な式(I)の染料類は、式



のものである。

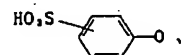
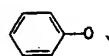
別の肝適な染料類は、式



[式中、

Y₁は任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルコキシ、 C_1-C_4 -アルキル、フェノキシ、ClまたはBrである]

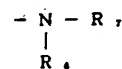
のもの、特に式



CH_3 またはClである]

のものである。

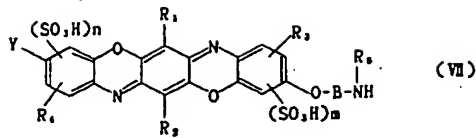
適当な基Aは特に、式



のものであり、ここで

R₆はHまたは任意に置換されていてもよい C_1-C_4 -アルキルであり、そしてR₇は任意に置換されていてもよいフェニルまたはナフチル、特に任意に SO_3H 、 C_1-C_4 -アルキル、 C_1-C_4 -アルコキシもしくはClにより置換されていてもよいフェニル、である。

Zが繊維-反応性の基である染料類(I)は例えば、対応する染料類(III)



と反応性成分



〔式中、

HalはF、ClまたはBrである〕

との反応により製造される。

ここで適している反応性成分 (VII) は特に、上記の基を基にしているハロゲン化合物類である。

縮合は、使用する反応性成分により水性または有機媒体中で、0-80℃の温度および5-11のpHにおいて、例えばアルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属炭酸塩またはトリ-アルカリ金属炭酸塩溶液の如きアルカリ性縮合剤の存在下で実施するか、或いは例えばトルエン、ハロゲンベンゼン類、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラメチレンスルホン、ジメチルスルホキシド、アセトンまたはメチルエ



〔式中、

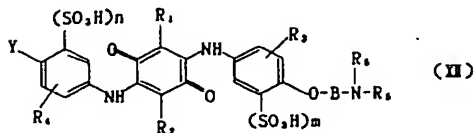
R₁はH、アルキルカルボニルまたはフェニルカルボニルであり、そして

mおよびnは0または1であるか、或いは

N $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ が基 N $\begin{matrix} CO \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$ Xを示し、ここで

XはC₂-C₄-アルキレンまたは1,2-フェニレンである〕

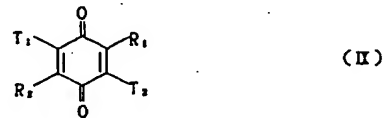
のアミン類と縮合させて、式



の化合物類を与え、そして次にジアニリド類 (XII) を環化して式 (VII) のトリフェンジオキサジン化合物類を与えることにより、製造できる。適

テルケトンの如き非プロトン性有機溶媒中で、適宜例えばトリアルキルアミン、N,N-ジアルキルアニリン、ピリジンまたはアルキルピリジン類の如き非プロトン性有機塩基類の存在下で、0-80℃の温度において完了する。

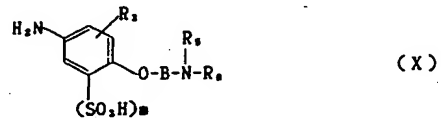
式 (VII) の化合物類は、それ自体は公知である方法により、式



〔式中、

T₁およびT₂は水素、Cl、Br、O-アルキルまたはO-アリールを示す〕

の1,4-ベンゾキノン類を、モル量の式



および

宜、スルホン酸基をこの最後の操作工程中に加えることもできる。適宜、これを予め行わなかった

場合には、加水分解による N $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ R_2 \end{matrix}$ -官能基の

-N $\begin{matrix} R_1 \\ \diagdown \\ H \end{matrix}$ または-NH₂への転化をさらに追加し

て実施することもできる。

環化中に使用される反応条件により、ジオキサジン類 (VII) のベンゾ環中のスルホン酸基はジオキサジン系の環酸素原子に関してo-もしくはp-位置にあることができる。

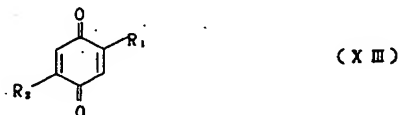
式 (II) のベンゾキノン類とアミン類 (X) および (XI) との縮合は、水性または水-有機媒体中で、アルカリ性縮合剤を添加して、3-11の、好適には4-8のpH値において、そして20-90℃の、好適には40-70℃の温度において、または上記のアルカリ性縮合剤を含有している緩衝溶液中で、最良に実施される。反応を純粋有機溶媒中で酸-結合剤を添加して実施するこ

ともできる。

アルカリ性縮合剤の例は、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウムまたは酢酸カリウム、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、磷酸ナトリウムおよびホウ酸ナトリウムである。

式(XII)の縮合生成物は一般的には微溶性の褐色の生成物状で沈殿する。

式(XII)の化合物類の一製造方法は、式

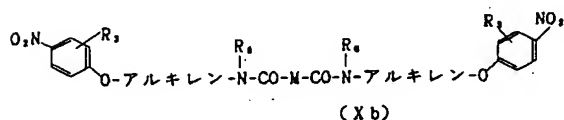


【式中、

R₁およびR₂は上記の意味を有する】

の1,4-ベンゾキノン類にアミン類(X)および(XI)を添加しそして主として生成した付加物を酸化することからなっている。

ジオキサジン類(VII)を与えるためのキノン縮合生成物(XII)の環化は、例えばドイツ公開明



【式中、

Mは直接結合、C₂-C₂-アルキレンまたは1,3-もしくは1,4-フェニレンである】
のニトロ化合物類を公知の方法で還元して対応するアミン類を与え、そして適宜これらを次に(O置換基に関するo-位置で)スルホン化し、そしてアシルアミノ基を加水分解する。

一方、スルホ基を化合物(VI)の段階でまたは段階(X)で加えること並びに加水分解することともできる。

化合物類(Xa)は例えば下記の如くして製造できる：

1,4-ニトロクロロベンゼンをジメチルスルホキシド/水酸化ナトリウム中で約40℃において2-アミノ-または2-アルキルアミノエタノールと反応させる(ナイブ(Knipe)他のザ・ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・パー

細書2,122,262、2,124,080、
2,302,383、2,344,781、
2,503,611および2,823,828並びに
英国特許明細書2,019,872中に記されている如きそれ自体は公知である方法により、特に濃硫酸中で、そしてとりわけ1-5.0%のSO₃含有量を有する発煙硫酸中で、10-80℃の温度において、適宜例えばペルオキシ二硫酸カリウムもしくはペルオキシ二硫酸アンモニウム、二酸化マンガンをまたは有機過酸化物の如き酸化剤を添加して、実施できる。

多数のアミン類(XI)が記載されている。

B-アルキレン、好適にはC₂-C₈-アルキレン、であるアミン類(X)は例えば下記の如くして製造できる：

式



または

キン・トランスレーション(Journal of the Chemical Soc., Perkin Trans), I, 1977, 581-583; シンセシス(Synthesis), 1976, 606-607参照)。

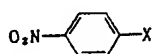
2. ω-(4-ニトロフェノキシ)-アルカノール類をトルエンスルホンクロライドと反応させて対応するエステル類を与え、トルエンスルホネート基をカリウムフタルイミドを使用してフタルイミド基で置換し、そして次に酸加水分解する(ザ・ジャーナル・オブ・ザ・オーガニック・ケミストリイ(J. of Organic Chemistry), 1985, 4449-4504参照)。

3. ω-(4-ニトロフェノキシ)-アルキルブロマイドをカリウムフタルイミドと反応させるかまたは4-ニトロフェノールをω-フタルイミド-アルキルブロマイドと反応させ、そして次にフタルイミド基をヒドラジンをを用いて分離するか(英国特許明細書769,706およびザ・ジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ(ロンドン)(Journal of the Chemical Society (Lo

ndon)), 1959, 3886 参照)、或いは ω -(4-ニトロフェノキシ)-アルキルブロマイドをヘキサメチレンテトラアミンと反応させそして次に第四級塩を酸加水分解させる(ザ・ジャーナル・オブ・メディカル・ケミストリイ(Journal of Medical Chemistry)、12、214-216 (1969) 参照)。

B = アルキレンである化合物類 (Xa) および (Xb) を製造するためのかなり簡単な方法は以下の如く進行する。

式



(Xc)

[式中、

X は F、Cl または Br である]

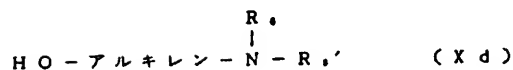
のニトロハロゲンベンゼン類を、例えばアルカリ金属水酸化物または有機塩基類の如き強塩基類の存在下で、そして適宜一般的な相転移触媒の存在下で、約 20 ~ 100 °C の温度において、式

チレンスルホン、および酸アミド類、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドまたは N-メチルピロリドンである。

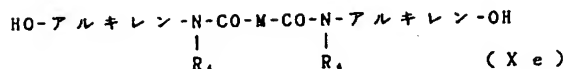
適当な有機溶媒は例えば、芳香族類、例えばトルエン、キシレン類、ベンゼン、クロロベンゼン類、ニトロベンゼン、ジメチルアニリンまたは脂肪族クロロ炭化水素類である。

適当な有機塩基は例えば、トリアルキルアミン類、例えばトリメチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-アルキルモルホリン類およびジアザビスシクロオクタンである。

適当な転移触媒は例えば、テトラアルキルアンモニウム塩類、例えば塩化または臭化テトラブチルアンモニウム、塩化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化または臭化ベンジルトリエチルアンモニウム、塩化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム、臭化メチルまたはエチルトリエチルアンモニウム、臭化テトラ n-ヘキシルアンモニウムおよび臭化 n-ヘキサデシ

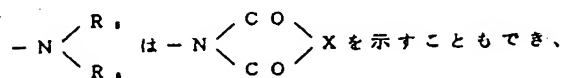


または



[式中、

R₁' はアルキルカルボニルまたはアルキルカルボニルであり、そして



X は C₂-C₄-アルキレンまたは 1,2-フェニレンである]

のアシルアミノアルカノール類と反応させる。

双極性の非プロトン性溶媒(固体のアルカリ金属水酸化物または有機塩基と組み合わせて)或いは水-非混和性有機溶媒(水性アルカリ金属水酸化物および転移触媒と組み合わせて)が反応媒体として好適に使用される。

適当な双極性の非プロトン性溶媒は例えば、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、テトラメ

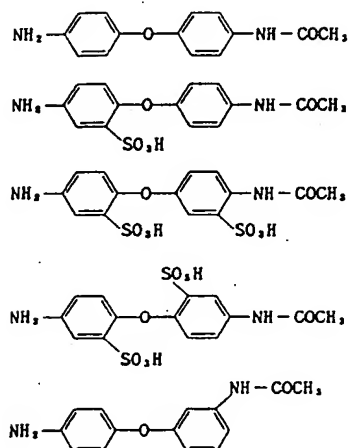
ルトリメチルアンモニウム、である。

適当な式 (Xd) および (Xe) のアシルアミノアルカノール類は例えば下記のものである: N-(2-ヒドロキシエチル)-ホルムアミド、-アセトアミド、-プロピオンアミド、-ベンズアミド、-4-クロロベンズアミドまたは-フタルイミド、N-(3-ヒドロキシまたは 2-ヒドロキシプロピル)-ホルムアミド、-アセトアミド、-プロピオンアミド、-ブチルアミド、-ベンズアミドまたは-フタルイミド、N-(4-、3-もしくは 2-ヒドロキシブチル)-アセトアミドまたは-ベンズアミド、N-(5-ヒドロキシペンチル)-アセトアミドまたは-ベンズアミド、N-(6-ヒドロキシヘキシル)-ホルムアミド、-アセトアミド、-プロピオンアミド、-ベンズアミドまたは-フタルイミド、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-アセトアミド、-プロピオンアミドまたは-ベンズアミド、N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-アセトアミドまたは-ベンズアミド、N,N-ビス

—(2-ヒドロキシエチル)—アセトアミドまたは—ベンズアミド、N-フェニル—N-(2-ヒドロキシエチル)—アセトアミドまたは—ベンズアミド、N-(1-ヒドロキシ-2-プロピル)—ベンズアミド、N-シクロヘキシル—N-(2-ヒドロキシエチル)—アセトアミド、N-エチル—N-(3-ヒドロキシプロピル)—ホルムアミドまたは—アセトアミド、N-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)—アセトアミドまたは—ベンズアミド、N,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)—または2-もしくは3-ヒドロキシプロピル—または2-, 3-もしくは4-ヒドロキシブチル—または5-ヒドロキシペンチル—または6-ヒドロキシヘキシル)—シュウ酸ジアミド、—マロン酸ジアミドまたは—琥珀酸ジアミド、または—テレフタル酸ジアミド、または—イソフタル酸ジアミド、N-(2-ヒドロキシエチル—、2-もしくは3-ヒドロキシプロピル、2-, 3-

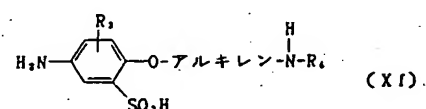
ミノフェノレート類からその後のニトロ基の還元により、得られる。適宜、スルホン酸基または他のスルホン酸基をスルホン化により加えることもできる。

下記のもの为例として挙げられる：



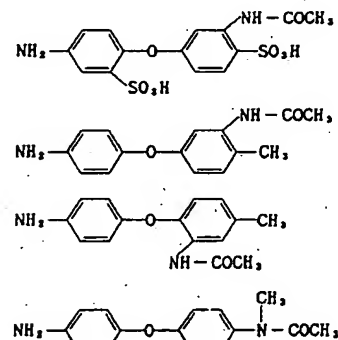
もしくは4-ヒドロキシブチル)—メチルウレタン、—エチルウレタンまたは—フェニルウレタン、N,N'-ビス-(2-ヒドロキシエチル)—尿素、N,N'-ビス-(2-もしくは3-ヒドロキシプロピル)—尿素、N-(2-もしくは3-ヒドロキシプロピル)—クロロアセトアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)—アクリルアミド、およびN-(2-ヒドロキシエチル—メタクリルアミド。

本発明に従い製造された化合物類(Xa)および(Xb)を次に希望する順序でアミン類に還元し、スルホン化し、そしてアシルアミノ基を加水分解して、式



の化合物類を与える。

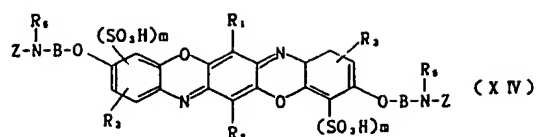
B=アリーレンである式(X)の化合物類は一般的な方法により、例えばニトロハロゲンベンゼン類またはニトロハロゲンベンゼンスルホン酸類およびアシルアミノフェノール類またはアシルア



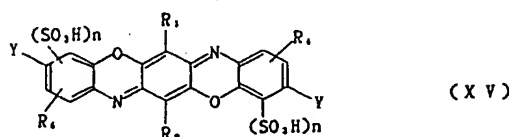
スルホ基を含まないアミン類(X)または(XI)を使用する場合には、スルホ基を任意に発煙硫酸または一水塩中での環化中に加えてトリフェンジオキサジンを与えることができる。脂肪族ヒドロキシル基が存在している場合には、これらを硫酸化できる。

等モル量のベンゾキノン類(II)とアリールアミノ化合物類(X)および(XI)との反応では、式(XII)の非対称性化合物は純粋形では生成せず、常に対称性副生物を伴っており、従って次の酸化工程中および適宜反応性成分(IV)との縮合

工程中にも式



および



〔式中、

$R_1, R_2, R_3, m, n, B, Z$ および Y は上記の意味を有する〕

の対称性トリフェンジオキサジン類が比較的少量で生成する。

しかしながら、これらの副生物は本発明に従う式(I)の染料類の着色性に悪影響を与えるものではない。式(XIV)の化合物類は繊維に対して繊維-反応性染料として式(I)のものと同様に固着し、そしてそれらの染色は大体同様な性質を

の反応により得られる。(X)の含有量が増加するにつれて、反応性成分(VII)の含有量も比例して増加するはずである。(X)の含有量が増加すると、混合物中の(XV)の含有量は減少する。

工業的に有利な染料混合物は、式(XIV)の染料を本発明に従い製造された染料混合物と混合比を式(I)および(XIV)の染料含有量が80:20~10:90のモル比、好適には70:30~20:80の比になるように混合することによっても製造できる。

新規な染料類および染料混合物類は、高い色強度により特徴づけられている有用な生成物である。分散または溶解形で、それらはほとんど全ての用途に適している。

水溶性の反応性化合物であるため、それらはヒドロキシル基およびアミド基を含有している織物材料、特に天然および再生セルロース、並びに合成ポリアミドおよびポリウレタン繊維、羊毛および絹、の染色用に好適に使用される。

水溶性の反応性化合物であるため、上記の材料

有する。繊維に吸収された後に、式(XV)の非反応性化合物は後処理中の洗浄およびその後の染色工程により繊維から再び容易に除去される。

一方、染料混合物中に存在する一般式(I)および(XIV)の染料類の比はキノン(II)の縮合中にアミノ化合物類(X)および(XI)の割合を変えることにより変えることができ、そしてその結果例えば固着率、均質性能、肉盛(build-up)性能および溶解度の如き染料混合物の個々の工業的性質も有利に影響を受ける。

本発明は従って、式(I)、(XIV)および(XV)の化合物類を例えば(19-50):(80-25):(1-25)、好適には(30-50):(4-25):(66-25)、のモル%比からなるかまたはそれらを含む工業用に有利な染料混合物にも関するものである。

そのような混合物類は特に1:1.1:0.9~1:1.9:0.1の、好適には1:1.1:0.9~1:1.7:0.7の、モル比の(II)および(X)および(XI)の反応並びにその他の上記

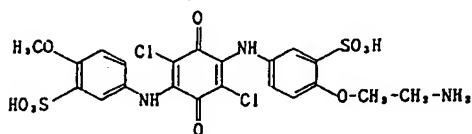
は反応性染料用の一般的方法により染色または捺染される。光および湿潤加工に対して堅牢性のある赤色の染色および捺染が得られる。

実施例中の温度データは $^{\circ}\text{C}$ である。説明中および実施例中の水溶性染料の式は遊離酸のものである。染料は原則的には、それらのアルカリ金属塩、特にリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩、として単離および使用される。

実施例1

26.9gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.1モル)および20.3gの5-アミノ-2-メトキシベンゼンスルホン酸(0.1モル)を370mlの水中に、pHが6となるまで約105mlの2N水酸化ナトリウム溶液を添加しながら、溶解させた。55mlのイソプロパノールを溶液に加え、24.6gのクロラニル(0.1モル)を加え、そして混合物を35 $^{\circ}$ に暖めた。pHを2N炭酸ナトリウム溶液の滴々添加により連続的に5.8-6.0に保った。カーキ色の沈澱が生成した。4時間後に

温度を45°に高め、そしてもはや炭酸ナトリウム溶液が消費されなくなるまでさらにpHを調節しながら縮合を完了させた。生成した縮合生成物を20°において吸引濾別し、100mlの水および次にアセトンで洗浄した。真空中で60°において乾燥した後に、53.5gの生成物が得られ、それは主として式



に相当しておりそして対称性縮合生成物類である2,5-ビス-(4-(β-アミノエトキシ)-3-スルホフェニルアミノ)-3,6-ジクロロキノンおよび2,5-ビス-(4-メトキシ-3-スルホフェニルアミノ)-3,6-ジクロロキノンも副生物として含有していた。

実施例2

20.0gの実施例1のジアニリドを56mlの20%強度発煙硫酸中に0-5°において5時間

リフェンジオキサジン-ジスルホン酸が不純物成分として生じた。

生成物を弱アルカリ性の水中に溶解させると、青色がかった赤色の色調を与えた。

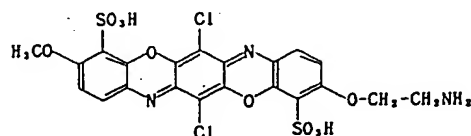
実施例3

8.2gの2-アミノベンゼンスルホン酸を85mlの水中にpH6-7において溶解させた。pHを5.0とし、4.6mlの弗化シアヌルを0-5°において5分間にわたり滴々添加し、そしてpHを2N炭酸ナトリウム溶液を用いて4.5-4.7に保つと、縮合生成物の部分的沈殿が生じた。縮合を完了させるために、混合物を次に上記の条件下でさらに15-20分間撹拌した。

19.6gの実施例2のアミノアルコキシトリフェンジオキサジン成分を340mlの水中に、約35mlの2N水酸化ナトリウム溶液の添加により、pH10.5において溶解させた。

80mlの水を用意し、そして反応混合物のpHを2N水酸化ナトリウム溶液を同時に計量添加することにより確実に常に8.5となるようにしな

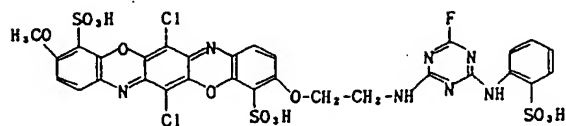
にわたり均一に加えた。温度を放置して20-25°に高めた。ジアニリドが溶解した時に、17.8gのペルオキシ二硫酸カリウムを溶液中に30-45分間にわたり加え、そしてそれにより温度を25-30°に保った。次に酸化が終了するまで25-30°において混合物をさらに1時間撹拌した。反応混合物を400gの水および100mlの水の中に撹拌しながら加えた。分離した沈殿を吸引濾別し、そして付着している硫酸が除去されるまでイソプロパノールまたはエタノールで洗浄した。生成したジオキサジン色ベースを空気流中で50°において乾燥できた。19.6gが得られた。生成物は主として式



に相当していた。

3,10-ビス-(2-アミノエトキシ)-6,13-ジクロロ

がら色ベースの溶液および反応性成分の懸濁液をほぼ等しい割合で0-5°において約30分間にわたり加えた。生成した溶液を次に0-5°においてさらに2時間撹拌し、そして次に温度を自然に20°に高めた。水酸化ナトリウム溶液の消費が停止した時に、溶液を第一級磷酸ナトリウム(約0.6gのNa₂HPO₄・2H₂O)を用いてpH7.0とし、そして回転蒸発器中で30-35°において水流ポンプ真空下で蒸発乾固するかまたは噴霧乾燥した。褐色の粉末状で得られた染料は主として式



に相当しており、そしてその他に対応する3,10-ビス-(2-アミノエトキシ)-6,13-ジクロロトリフェンジオキサジン-ジスルホン酸から生成した少量の二官能性反応性染料も含んでいた。

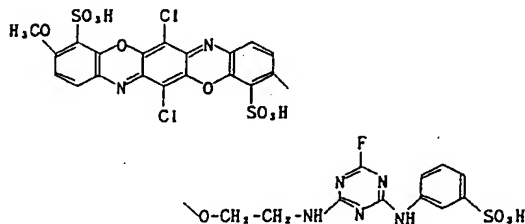
本発明に従う生成物は例えば木綿の如きセルロース材料を反応性染料用の当技術で公知の適用および固着方法により、そして特に長液(long liquor)から40-50°において光に対する非常に良好な堅牢性および湿潤処理に対する堅牢性により特徴づけられている深い青色がかった赤色の色調に染色した。

λ 最大=542nm、水中で510nm。

実施例4

7.8gの3-アミノベンゼンスルホン酸を24mlの水中に懸濁させた。0.1gの弗化ナトリウムの添加後に4.1mlの弗化シアニルを懸濁液に0-5°において滴々添加し、そして反応混合物中のpHを2N炭酸ナトリウム溶液を用いて3.5に保った。3-(2,4-ジフルオロ-6-トリアジニル)-アミノベンゼンスルホン酸が生成した。

18.6gの実施例2のアミノエトキシトリフェンジオキサジン成分を320mlの水中に、約33mlの2N水酸化ナトリウム溶液をpHが10.5



に相当しており、それは対応する3,10-ビス-(2-アミノエトキシ)-6,13-ジクロロトリフェンジオキサジン-7,8-ジスルホン酸から生成した比較的少量の二官能性反応性染料も含有していた。

生成した染料はセルロース材料、特に木綿、を反応性染料用の当技術で公知の染色方法により、高収率並びに光および湿潤処理に対する良好な堅牢性により特徴づけられている青色がかった赤色の色調に染色した。

λ 最大=542nm、水中で510nm。

実施例5

実施例3の指示に従い65mlの水中で11.4

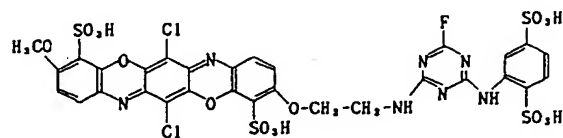
に達するまで添加することにより、溶解させた。

100mlの水を用意し、そして反応混合物中のpHを8.5-8.7としながら反応性成分の溶液およびトリフェンジオキサジン色ベースの溶液を0-5°において同時に約20-30分間にわたり滴々添加した。この操作中にそのpHを保つためには、2N水酸化ナトリウム溶液をさらに反応混合物に加えなければならなかった。

生成した溶液を0-5°およびpH8.5-8.7においてさらに3時間攪拌し、そしてpHをさらに調節しながら温度を自然に20°に高めた。水酸化ナトリウム溶液の消費が停止した時に、pHを約0.7gの第一級磷酸ナトリウム($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)の添加により7.0とし、そして回転蒸発器中で混合物を真空中で30-35°において蒸発乾固した。真空中で45°において次に乾燥すると、赤褐色の粉末に粉砕できる脆い物質を与えた。

生成した染料は主として式

gの2-アミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸および4.6mlの弗化シアニルから0-5°およびpH4.5-4.7において製造された反応性成分の溶液並びにpHが10.5にされている18.6gの実施例2のトリフェンジオキサジン成分の溶液を、最初に加えておいた水中に0-5°およびpH8.5-8.7において同時に滴々添加することにより反応させた。その後の工程は実施例3に記されている如く行った。生成した染料は主として式



に相当しており、そして実施例3および4と同様に比較的少量の二官能性反応性染料も含有していた。

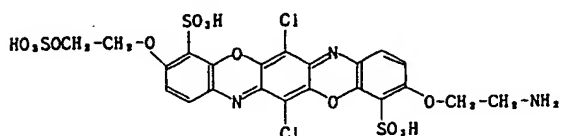
この染料はセルロース繊維を反応性染料用の当技術で公知の適用および固着方法により、光および湿潤処理に対する良好な堅牢性により特徴づけ

られている青色がかった赤色の色調に染色した。
 λ 最大 = 540 nm、水中で 506 nm。

実施例 6

26.9 g の 2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩 (0.1 モル) および 25.5 g の 5-アミノ-2-(β -ヒドロキシエトキシ)-ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩 (0.1 モル) を 350 ml の水中に、水酸化ナトリウム溶液の添加により、pH 6 において溶解させた。55 ml のイソプロパノールの添加後に 24.6 g のクロラニル (0.1 モル) を溶液に加え、そして pH を 2 N 炭酸ナトリウム溶液により 5.8-6 に保った。混合物を最初は 40° に、4 時間後には 45° に暖め、そして縮合を完了させた。縮合生成物は小さい針状で沈殿した。これらを吸引濾別し、そして 500 ml の水および次にアセトンで洗浄した。生成物を真空中で 60° において乾燥した。それは主として式

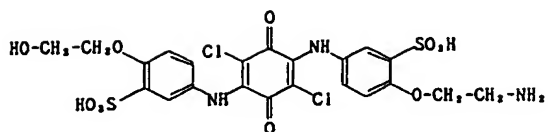
時間撹拌し、そして次にトリフェンジオキサジンへの酸化性環化を終了させた。生成した青色溶液を 360 g の水中に撹拌しながら加え、生成した微粒子状の懸濁液を吸引濾過し、そして付着している硫酸をイソプロパノールを用いる洗浄により濾過ケーキから除いた。濾過ケーキを 45° の空気流中で乾燥すると、22.4 g の生成物を与え、それは主として式



に相当しており、そしてその他に 3,10-ビス-(2-アミノエトキシ)-および 3,10-ビス-(2-スルファトエトキシ)-6,13-ジクロロトリフェンジオキサジンジスルホン酸を不純物成分として含有していた。

生成物は弱アルカリ性の水中に溶解して、青色がかった赤色の色調を与えた。

実施例 8



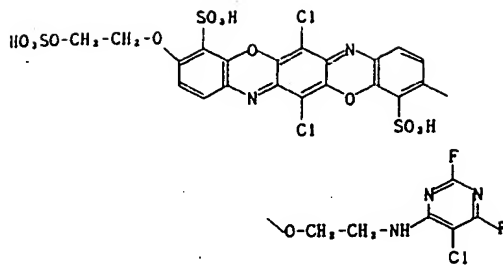
に相当しており、そして対称性縮合生成物である 2,5-ビス-(4-(β -アミノエトキシ)-3-スルホフェニルアミノ)-3,6-ジクロロキノンおよび 2,5-ビス-(4-(β -ヒドロキシエトキシ)-3-スルホフェニルアミノ)-3,6-ジクロロキノンを少量の副生物として含有していた。

実施例 7

20.0 g の実施例 6 のジアニリドを 56 ml の 20% 強度発煙硫酸中に 0-5° において 3 時間にわたり加えた。添加後に、混合物を -5-7° においてさらに 1 時間撹拌し、そして全てが溶解した時点で温度を +20° に高めた。17 g のペルオキソ二硫酸カリウムを溶液中に 45 時間にわたり加え、そして温度を 35° に保った。添加後に混合物を 33-35° においてさらに 1

19.0 g の実施例 7 からのトリフェンジオキサジン成分を 320 ml の水および約 33 ml の 2 N 水酸化ナトリウム溶液の中に pH 10.5 において溶解させた。

100 ml の水および 50 ml のアセトンを用意し、そして上記の染料溶液および 20 ml のアセトン中の 4.6 ml の 2,4,6-トリフルオロ-5-クロロピリミジンと同時に 20° において滴々添加した。さらに 2 N 水酸化ナトリウム溶液を反応混合物中に計量添加することにより、pH を 8.5 に保った。pH を自動的に調節しながら反応混合物をさらに一夜撹拌し、次に約 0.6 g の第一級磷酸ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の添加により pH を 7.0 とし、そして部分的に懸濁され部分的に溶解された染料を回転蒸発器中で真空中で 30-35° において蒸発乾燥した。主として式

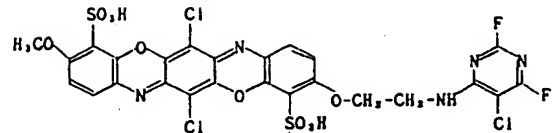


に相当する染料が得られ、それは木綿を反応性染料用の公知の染色技術により優れた堅牢性を有する青色がかった赤色の色調に染色した。
 λ 最大 = 547 nm、水中で 504 nm。

実施例 9

18.6 g の実施例 2 のトリフェンジオキサジン成分を実施例 8 に記されている方法で 4.6 ml の 2,4,6-トリフルオロ-5-クロロピリミジンと反応させ、そしてその後の工程はその実施例中に記されている如く行った場合には、主として式

により pH 8.5 - 8.7 において計量添加し、次にその後の工程を実施例 3 の指示に従い行った。染料溶液の蒸発後に、反応性染料が得られ、それは本質的に式



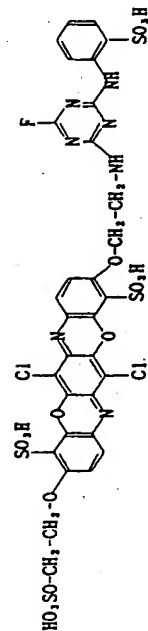
に相当する染料が得られ、それは木綿を長液から 50° において炭酸ナトリウムの存在下で高収率で青色がかった赤色の色調に染色した。
 λ 最大 = 537 nm、水中で 504 nm。

実施例 10

6.6 g の 2-アミノベンゼンスルホン酸を実施例 3 の指示に従い 0 - 5° および pH 4.5 - 4.7 において 3.7 ml の弗化シアヌルと縮合反応させた。

16.9 g の実施例 7 のトリフェンジオキサジン成分を 320 ml の水中に、2 N 水酸化ナトリウム溶液の添加により、pH 10.5 において溶解させた。

80 ml の水水を用意し、そして同時に水酸化ナトリウムを添加しながら反応性成分の懸濁液および色ベースの溶液を実施例 3 に記されている工程



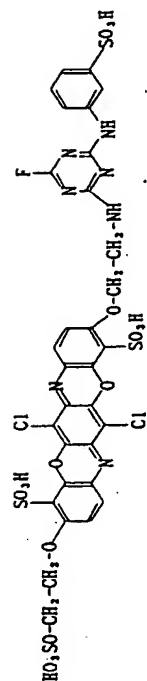
により記すことができ、そして3,10-ビス-(2-アミノエトキシ-6,13-ジクロロ-トリフェンジオキサジン-7-イル)スルホン酸から製造された少量の二官能性反応性染料を不純物として含有していた。

この染料は木綿を長液から非常に良好な堅牢性を有する青色がかった赤色の色調に染色した。

λ 最大=541nm、水中で508nm。

実施例11

6.3gの3-アミノベンゼンスルホン酸および3.4gの弗化シアヌルを実施例4の指示に従い反応させ、そして生成物を次に16.8gの実施例7のβ-アミノエトキシトリフェンジオキサジン成分と縮合させた場合には、式

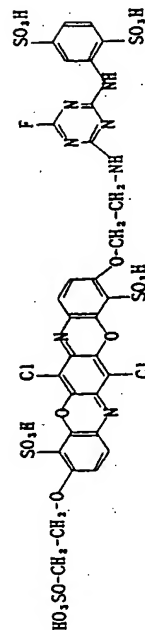


の反応性染料が得られ、それはセルロースを反応性染料用に公知の染色方法により非常に良好な堅牢性を有する青色がかった赤色の色調に染色した。

λ 最大=542nm、水中で510nm。

実施例12

7.2gの2-アミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸および2.9gの弗化シアヌルを実施例5に記されている如く縮合反応させ、そして生成物を次に8.4gの実施例7のβ-アミノエトキシトリフェンジオキサジン成分と反応させた。実施例5と同様にして処理すると、主として式



に相当する染料が得られ、それはセルロースを反応性染料用に公知の染色方法により青色がかった赤色の色調に染色した。

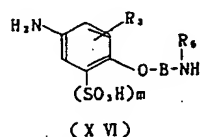
λ 最大 = 539 nm、水中で505 nm。

実施例 13

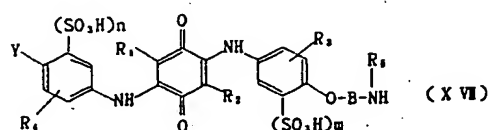
8.3 g の塩化シアヌルを50 ml のアセトン中に溶解させた。溶液を100 g の水の上に注ぎ、そして75 ml の水中に3.9 g の3-アミノベンゼンスルホン酸および3.9 g の4-アミノベンゼンスルホン酸を含んでいる中和された溶液を塩化シアヌルの懸濁液に0-5°において1時間におたり滴々添加した。反応混合物中のpHを2 N 炭酸ナトリウム溶液を用いて4.0-4.5に保ち、そして反応の終了時に溶液を濾過した。

18.6 g の実施例2のアミノエトキシトリフェンジオキサジン成分を320 ml の水中に33 ml の2 N 水酸化ナトリウム溶液を用いてpH 10.5において溶解させた。

二種の溶液を同時に100 ml の水中に20°およびpH 8.5-8.7において滴々添加した。上

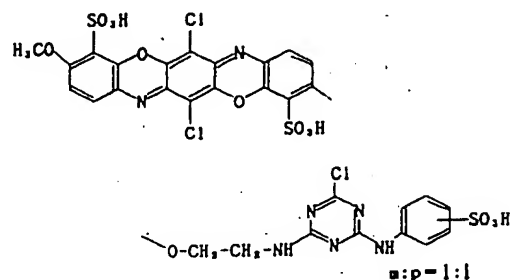


を上記の実施例1および6と同様にして互いに縮合反応させ、そして生成した式



のジアニリド類を、適宜スルファト基またはスルホン酸基を追加添加しながら、実施例2および7と同様な酸化性環化により表IのII欄中に示されているアミノアルコキシトリフェンジオキサジン成分に転化させ、そして生成物を次に表のIII欄中に示されている反応性成分類と縮合反応にかけた場合にも、セルロース繊維を赤色に染色する別の式(I)の染料類が得られた。

記の条件をさらに保つことにより縮合操作を完了させた。反応が終了した時に、生成した溶液を30-35°において蒸発乾固した。生成した染料は主として式



に相当しており、そしてセルロース材料を反応性染料用の当技術で公知の染色方法により青色がかった赤色の色調に染色した。

λ 最大 = 542 nm、水中で510 nm。

等モル量のアミノ化合物類(XI)および(XVI)並びにベンゾキノロン類(II)

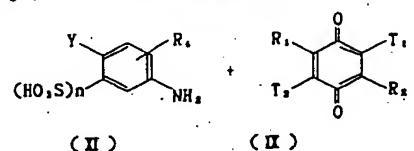


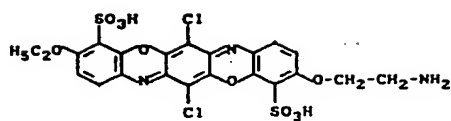
表 I

実施例

トリフェンジオキサン

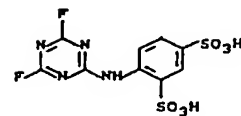
反応性成分

14



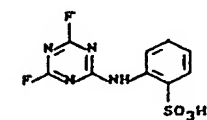
15

-

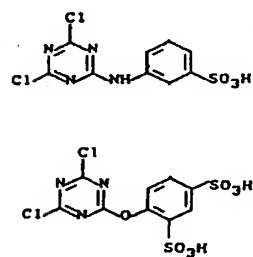
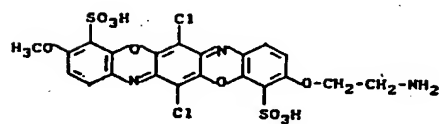


16

-

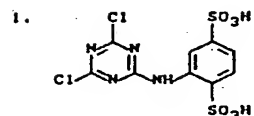


17

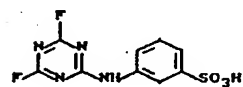
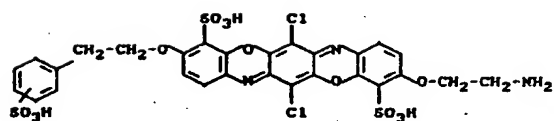


18

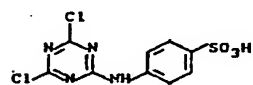
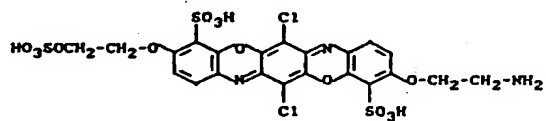
-



19

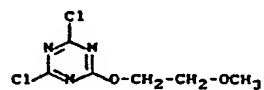


20

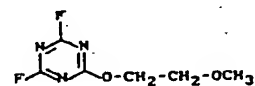
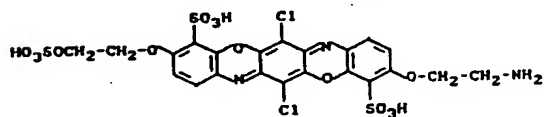


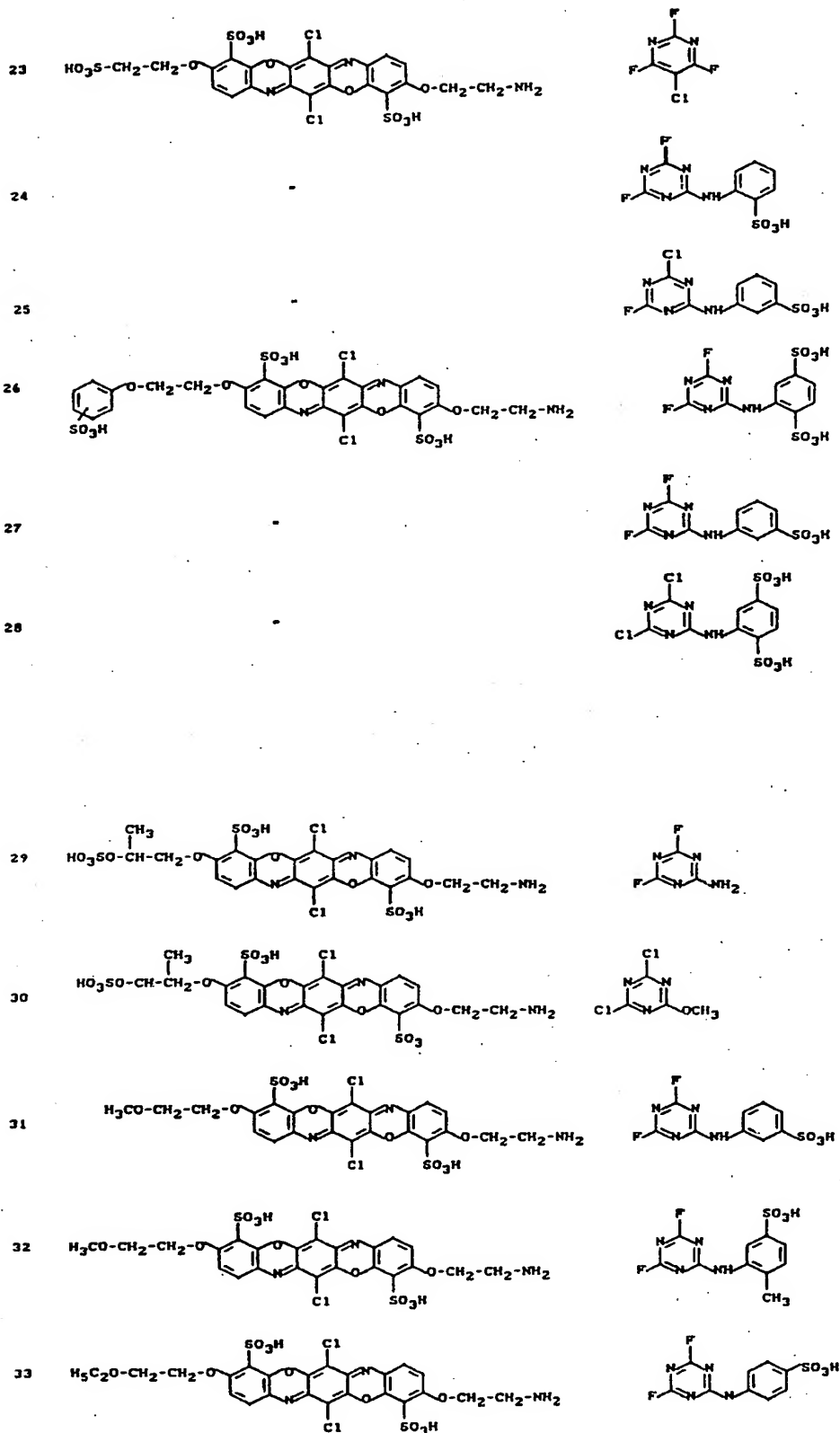
21

-

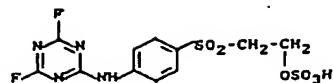


22

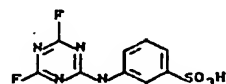
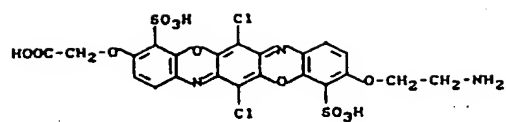




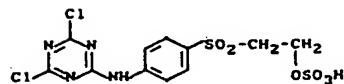
34



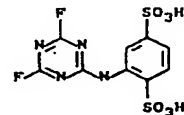
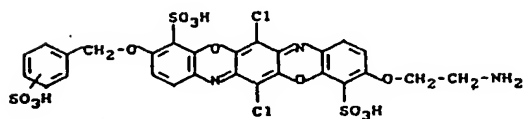
35



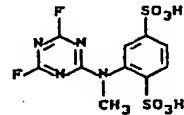
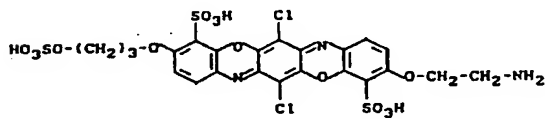
36



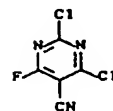
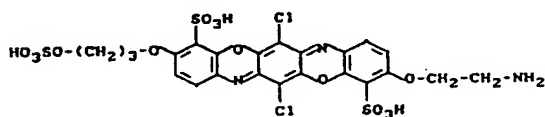
37



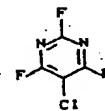
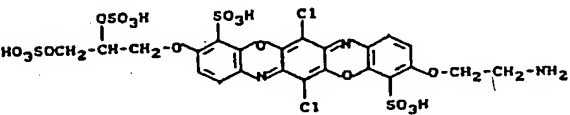
38



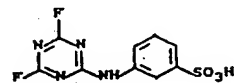
39



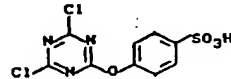
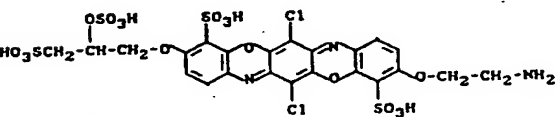
40



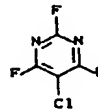
41



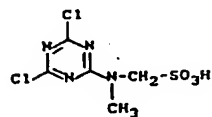
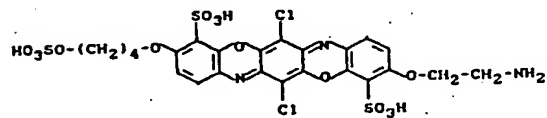
42

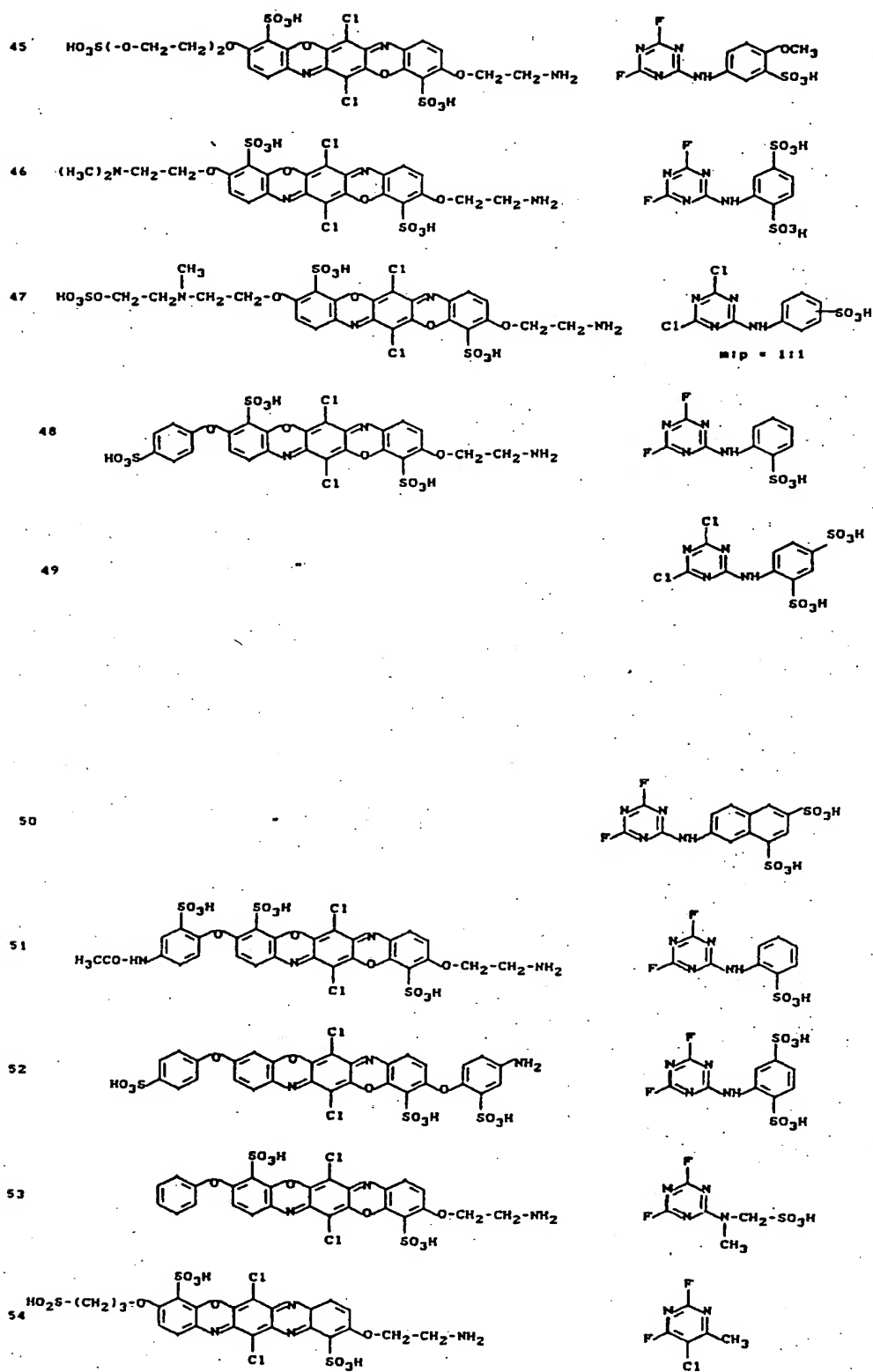


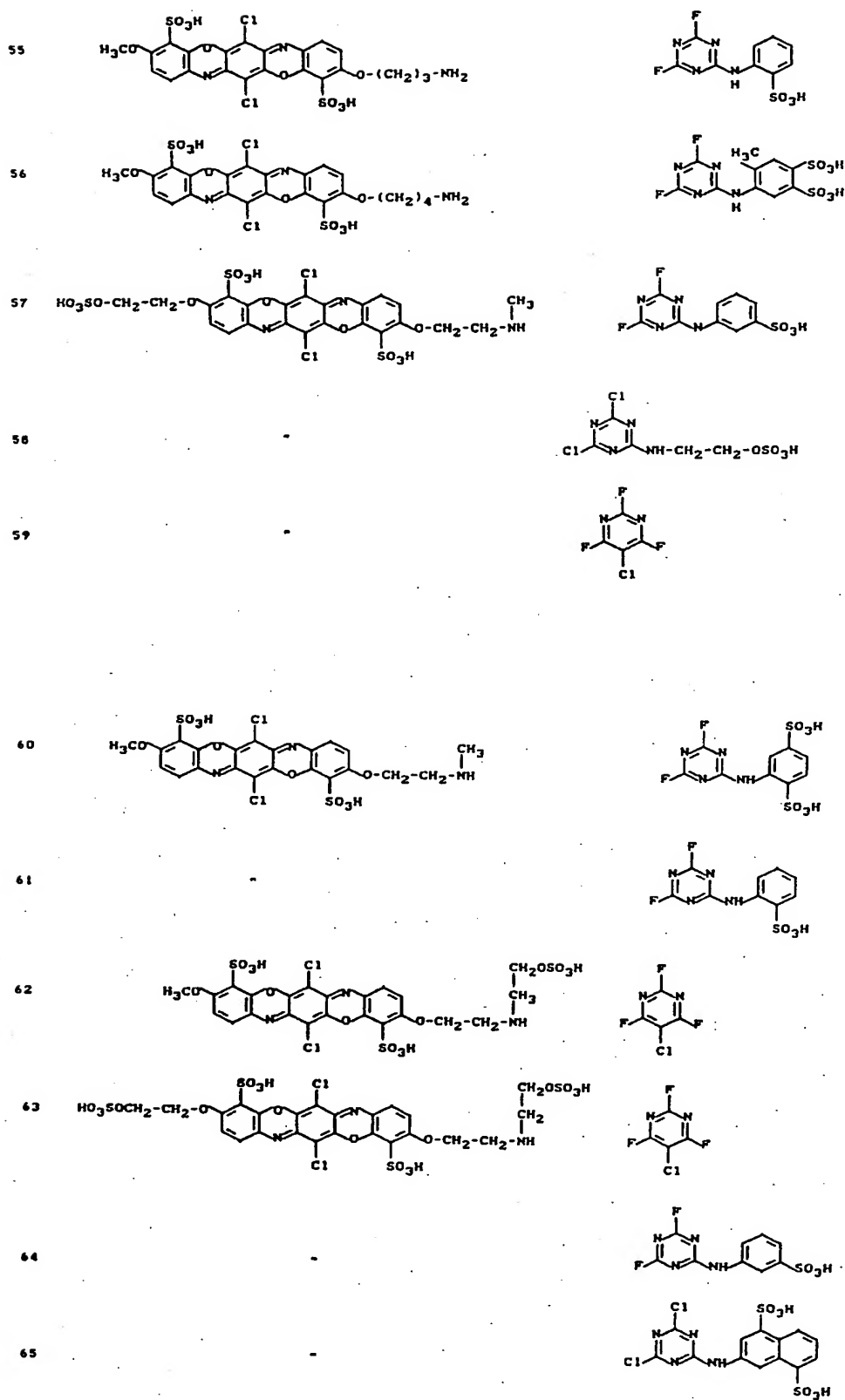
43

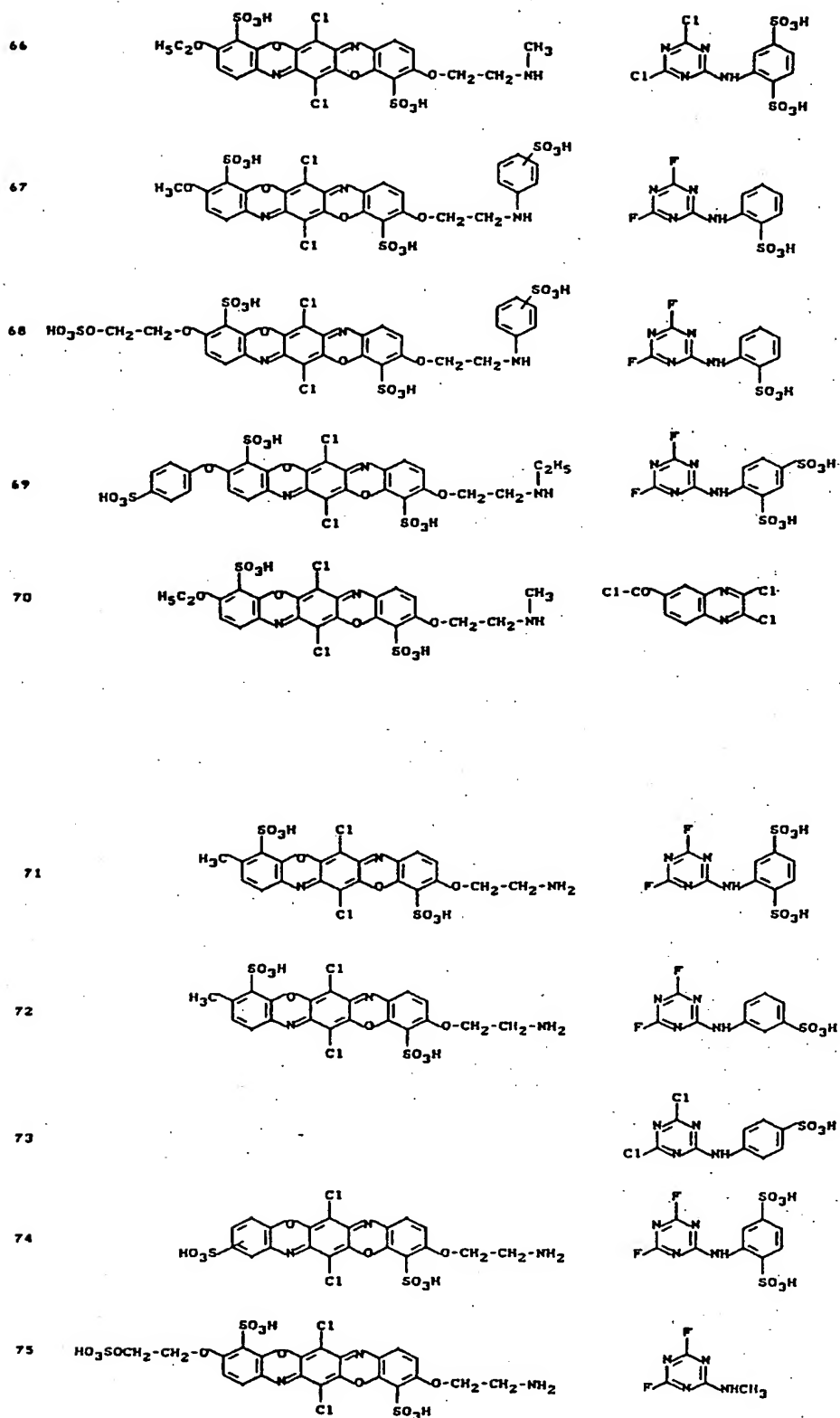


44

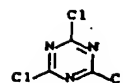




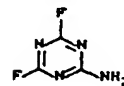




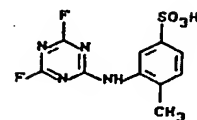
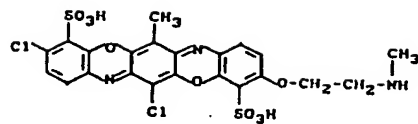
76



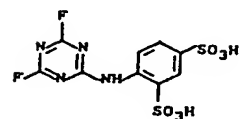
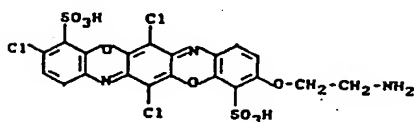
77



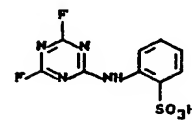
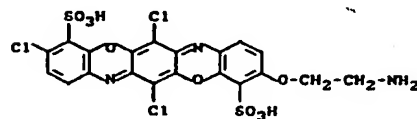
78



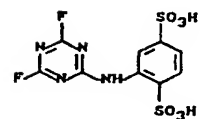
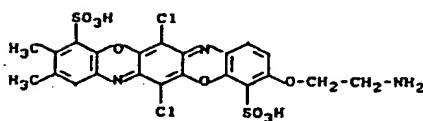
79



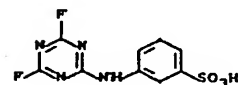
80



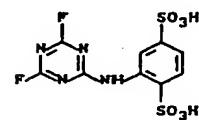
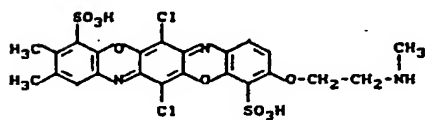
81



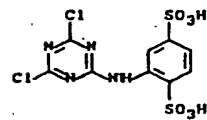
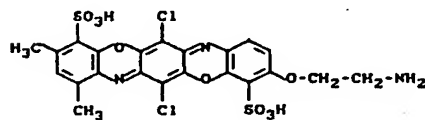
82



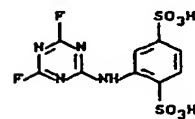
83

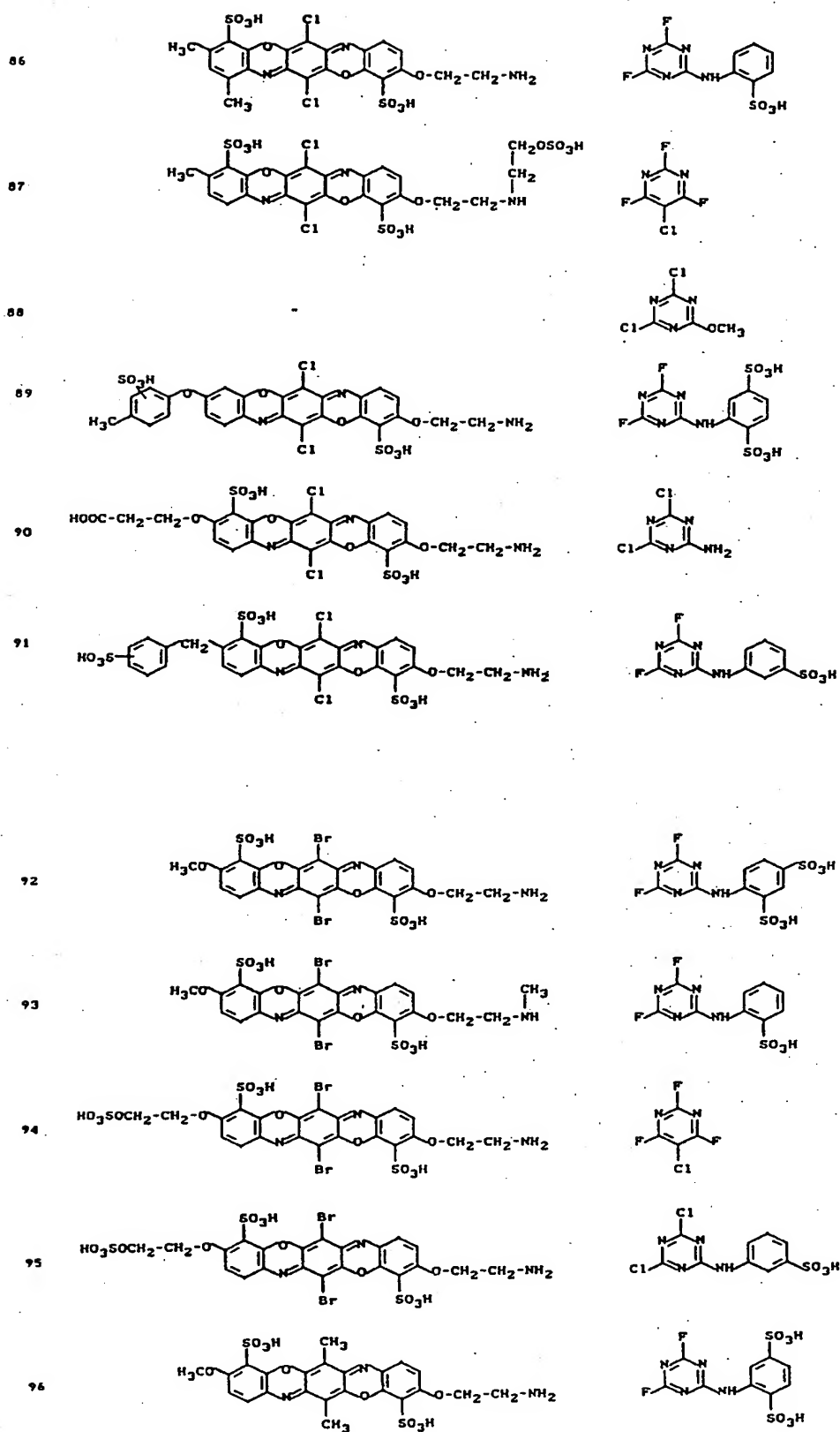


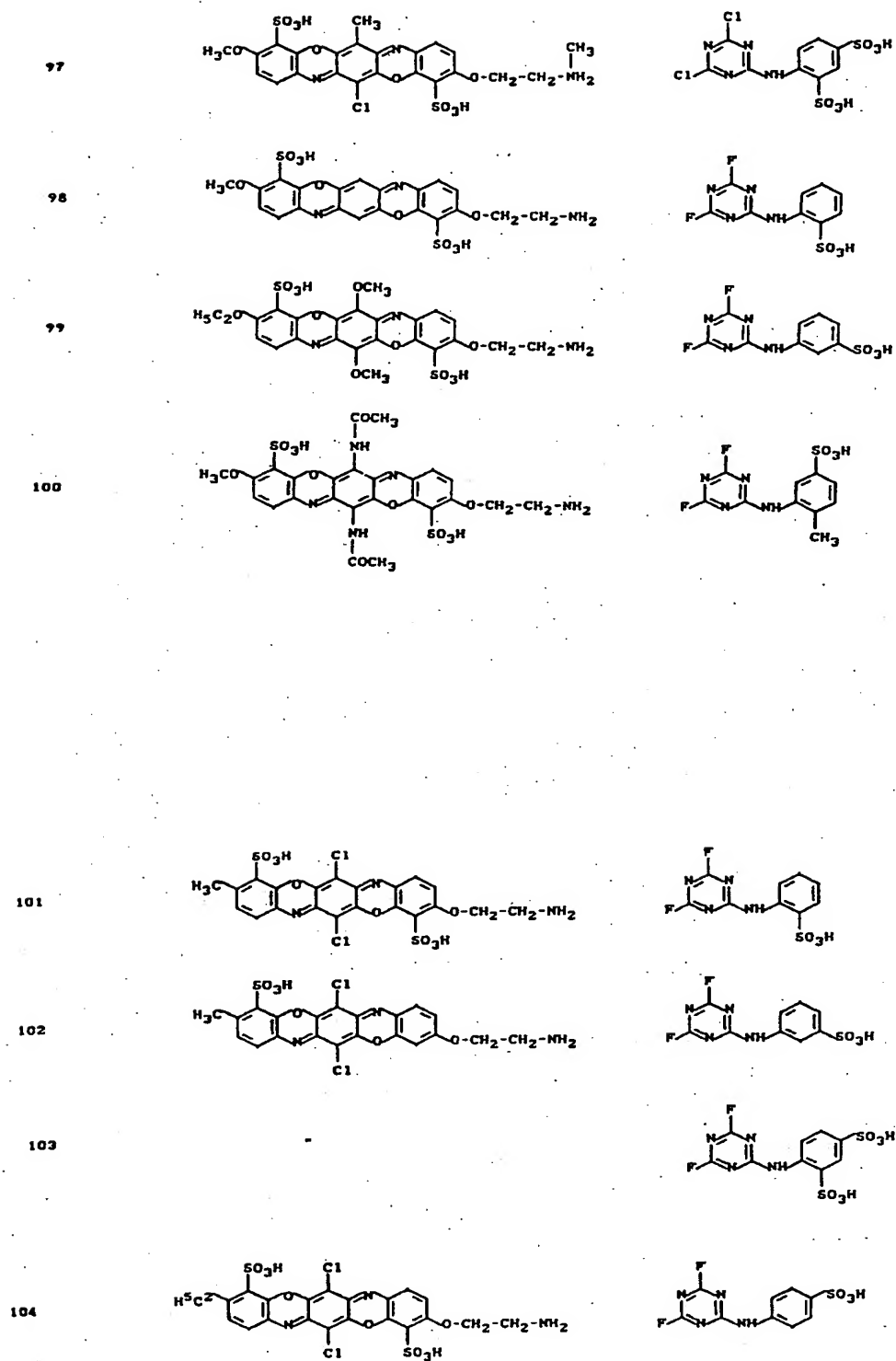
84



85







実施例105

実施例1中に記されているアミノ化合物の代わりに下記の量をクロラニルと反応させ、すなわち32.3gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.12モル)、16.2gの5-アミノ-2-メトキシ-ベンゼンスルホン酸(0.08モル)および24.6gのクロラニル(0.1モル)を反応させ、生成した縮合生成物を実施例2に従い酸化してトリフェンジオキサジンを与え、そして16.5gの生成したトリフェンジオキサジン混合物を実施例3-5に記されている量のジフルオロトリアジニルアミノ-ベンゼンスルホン酸反応性成分と同様な方法で反応させた場合にも、セルロース繊維を実施例3-5のものと染色性および堅牢性が似ている青色がかった赤色に染色する別の反応性染料類が得られた。

実施例106

実施例1中に記されている出発化合物の代わりにアミノ成分類をクロラニルと下記の割合で反応

生成した縮合生成物を実施例2に従い酸化してトリフェンジオキサジン混合物を与え、そして12.5gの生じた生成物を実施例3-5に記されている量のジフルオロトリアジニルアミノ-ベンゼンスルホン酸反応性成分と同様な方法で反応させた場合にも、セルロース繊維を青色がかった赤色に染色する同様な着色性質を有する別の反応性染料類が得られた。

実施例108

実施例6中に記されているアミノ化合物類の代わりに下記の量のものをクロラニルと反応させ、すなわち37.6gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.145モル)、15.3gの5-アミノ-2-(β -ヒドロキシエトキシ)-ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(0.06モル)および24.6gのクロラニル(0.1モル)を反応させ、生成した縮合生成物を実施例7に記されている如くして対応するトリフェンジオキサジンに転化し、同時にヒドロキシル基を硫酸化し、そして13.5gの

させ、すなわち37.6gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.14モル)、12.2gの5-アミノ-2-メトキシ-ベンゼンスルホン酸(0.06モル)および24.6gのクロラニル(0.1モル)を反応させ、生成した縮合生成物を実施例2に従いトリフェンジオキサジンに転化し、そして14.0gの生成した色ベースを実施例3-5に記されている量のジフルオロトリアジニルアミノ-ベンゼンスルホン酸反応性成分と同様な方法で縮合反応させた場合にも、実施例3-5のものと染色性および堅牢性が同様な染料類が得られた。

実施例107

実施例1中に記されているアミノ化合物類の代わりに下記のものをクロラニルと反応させ、すなわち41.6gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.155モル)、9.1gの5-アミノ-2-メトキシ-ベンゼンスルホン酸(0.045モル)および24.6gのクロラニル(0.1モル)を反応させ、

色物質を実施例8の指示に従い4.6gの2,4,6-トリフルオロ-5-クロロピリミジンとまたは実施例10もしくは11のジフルオロトリアジニルアミノ-ベンゼンスルホン酸反応性成分(そこに記されている量の弗化シアメルおよびアミノ-ベンゼンスルホン酸を使用した)と同様な方法で反応させた場合にも、セルロース繊維を染色するのに同様に非常に適している高い色強度の青色がかった赤色の染料類が得られた。

実施例109

実施例108中に記されているアミノ化合物類の代わりに下記の量のものを使用し、すなわち33.6gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.125モル)、19.1gの5-アミノ-2-(β -ヒドロキシエトキシ)-ベンゼンスルホン酸のナトリウム塩(0.075モル)および24.6gのクロラニル(0.1モル)を使用し、その後の工程は実施例7の如く行い、そして15.2gの生成したトリフェンジオキサジン色ベースを実施例8の指示に

従い4.6mlの2,4,6-トリフルオロ-5-クロロピリミジンとまたは実施例10-12に記されているジフルオロトリアジニルアミノベンゼンスルホン酸反応性成分と反応させた。

この方法で得られた染料類はセルロース繊維上に光および堅固加工に対して堅牢性である青色がかった赤色の染色を与えた。

表Ⅱ中に示されているハログノトリアジン類を、適宜そこに示されているアミン成分類と予め縮合させた後に、表の最後の欄に示されているトリフェンジオキサジン色ベース類とこれもそこに示されている割合で反応させた場合にも、同様な染料類が得られた。

表Ⅱ

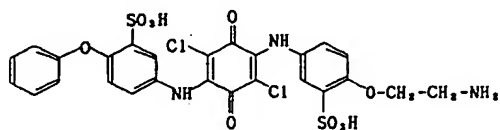
実施例 番号	ハログノ トリアジン	アミン成分	トリフェンジオキ サジン色ベース
110	7.0gの弗化シマ	11.2gの4-アミノベン 1,3-ジスルホン酸	15.5gの実施例93
111	7.7gの弗化シマ	10.5gの2-アミノベン 1,4-ジスルホン酸	15.5gの実施例93
112	7.7gの弗化シマ	7.2gの3-アミノベン スルホン酸	13.5gの実施例94
113	7.7gの弗化シマ	7.2gの4-アミノベン スルホン酸	13.5gの実施例94
114	7.7gの弗化シマ	10.5gの2-アミノベン 1,4-ジスルホン酸	18.2gの実施例97
115	5.8gの弗化シマ	8.0gの3-アミノ-4-ナフ ベンジスルホン酸	18.2gの実施例97
116	7.6gの2,4-ジクロ 6-ニトロトリアジン	-	18.2gの実施例97
117	9.5gの2,4-ジクロ 6-メチルニトロ トリアジン	-	18.2gの実施例97
118	6.4gの弗化シマ	6.0gの3-アミノベン スルホン酸	12.0gの実施例96

実施例119

26.9gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.1モル)および26.5gの5-アミノ-2-フェノキシベンゼンスルホン酸(0.1モル)を400mlの水中に、水酸化ナトリウム溶液で中和しながら、pH6において溶解させた。60mlのイソプロパノールを加え、そして24.6gのクロラニル(0.1モル)を次に加えた。

混合物を40°に暖め、そして2N炭酸ナトリウム溶液の滴々添加によりpHを5.8-6.0に保った。

反応の終了後に沈殿した縮合生成物を20°において吸引濾別し、水およびアセトンで洗浄し、そして乾燥した。それは主として式

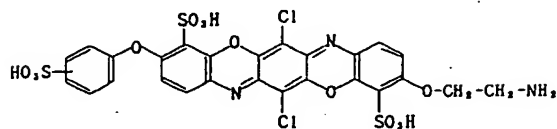


に相当しており、そして不純物量の対応する対称

性縮合生成物を含有していた。

実施例120

25.0gの実施例119からのジアニリドを70mlの20%強度発煙硫酸中に4時間にわたり均一に加えた。混合物を次に20-25°においてさらに2時間攪拌し、そして次に温度を30-33°に保ちながら20.1gのペルオキシ二硫酸カリウムを45分間にわたり加えた。酸化を完了させるために、混合物を次に28-30°において1時間攪拌しそして次に溶液を550gの水中に攪拌しながら加えた。沈殿した生成物を吸引濾別し、イソプロパノールを用いる洗浄により硫酸を除去し、そして空気流中で50°において乾燥した。それは主として式



に相当しており、その他に3,10-ビス-(2-アミノエトキシ)-および3,10-ビス-(x

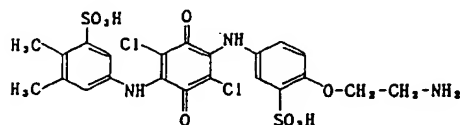
ースルホフェノキシ)ー6,13-ジクロロトリフエンジオキサジーンズルホン酸を不純物成分として含有していた。

実施例121

20.0gの実施例120のアミノエトキシトリフエンジオキサジン成分を、pHが10.5に達するまで2N水酸化ナトリウム溶液を添加することにより、350mlの水中に溶解させた。

実施例4の指示に従い、6.5gの3-アミノベンゼンスルホン酸および3.5mlの弗化シアヌルを縮合反応させて、3-(2,4-ジフルオロ-6-トリアジニール)-アミノベンゼンスルホン酸の溶液を与えた。

100mlの水を用意し、そして二種の溶液を同時に水中に加えることにより0-5°およびpH 8.5-8.7において反応させ、混合物を次にこれらの条件下でさらに3時間攪拌し、そして次にさらにpHを調節しながら温度を自然に20°に高めた。反応が終了した時に、溶液のpHを0.6gの第一級磷酸ナトリウムを用いて7.0とし、

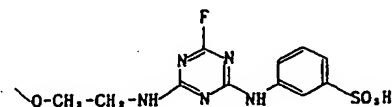
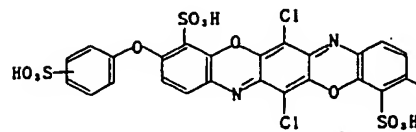


に相当する生成物が得られ、それを同様な方法で単離しそして乾燥した。

20.0gの上記生成物を56mlの20%強度発煙硫酸中に加えた。混合物を次に全てが溶解するまで20°において攪拌した。17.9gのペルオキシ二硫酸カリウムを35°の温度において30-45分間にわたり加えた。添加後に、酸化が終了するまで温度を32-35°にさらに1時間保った。生成した溶液を400gの水および100mlの水の中に攪拌しながら加え、沈澱を吸引濾別し、そしてイソプロパノールを用いる洗浄により硫酸を除去した。循環空気室中で濾過ケーキを50°において乾燥することができた。それは主として式

そして溶液を真空中で30-35°において蒸発させた。

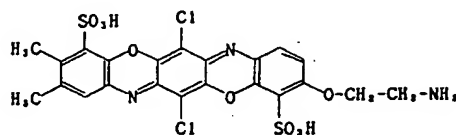
生成した染料は主として式



に相当しており、そしてセルロース繊維を光に対して堅牢性である青色がかった赤色の色調に染色した。

実施例122

実施例1の方法に従い26.9gの2-(4-アミノ-2-スルホフェノキシ)-エチルアミン塩酸塩(0.1モル)および20.1gの5-アミノ-2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸(0.1モル)を24.6gのクロラニル(0.1モル)と縮合反応させた場合には、主として式



に相当しており、その他に3,10-ビス-(2-アミノエトキシ)-および2,3,9,10-テトラメチル-6,13-ジクロロトリフエンジオキサジーンズルホン酸も含有していた。

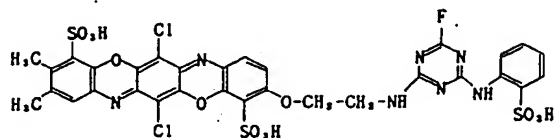
実施例123

実施例3に従い、18.5gの実施例122のアミノアルコキシトリフエンジオキサジン成分を320mlの水中にpH10.5において溶解させ、そして7.8gの2-アミノベンゼンスルホン酸および4.4mlの弗化シアヌルと縮合反応させて、2-(2,4-ジフルオロ-6-トリアジニールアミノ)-ベンゼンスルホン酸の懸濁液を与えた。

100mlの水を用意し、そして反応混合物中のpHを2N水酸化ナトリウム溶液の計量添加により8.5-8.7に保ちながら二種の成分類を等量ずつで0-5°において加えた。2時間後に温度

を自然に20°に高め、そして上記のpHにおいて縮合反応を完了させた。

pHが7に達した後に、生成した溶液を真空中で30-35°において第一級燐酸ナトリウムを用いて蒸発させた。生成した染料は主として式



に相当しており、そして3,10-ビス-(2-アミノエトキシ)-6,13-ジクロロトリフェンジオキサジーンジスルホン酸から生成した二官能性の反応性染料を副生物として含有していた。

それはセルロース繊維を当技術で公知の適用および固着方法により光および湿潤加工に対して堅牢性の赤色の色調に染色した。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼル
シャフト

代理人 弁理士 小田 島 平 吉

